

Untersuchung anodischer und kathodischer
elektrochemischer Reaktionen zur Synthese
regenerativer Feinchemikalien und Kraftstoffe

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Waldemar Sauter

aus Atbasar

1. Referent: Prof. Dr. Uwe Schröder

2. Referent: Prof. Dr. Stephan Scholl

eingereicht am: 25.03.2019

mündliche Prüfung (Disputation) am: 30.08.2019

Druckjahr 2019

Vorveröffentlichungen der Arbeit

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Santos, T. R. d., Nilges, P., **Sauter, W.**, Harnisch, F., & Schröder, U.: Electrochemistry for generation of renewable chemicals: Electrochemical conversion of levulinic acid. *RSC Adv.*, 5:26634-26643, (2015).

Sauter, W., Bergmann, O. L. & Schröder, U.: Hydroxyacetone: A Glycerol-Based Platform for Electrocatalytic Hydrogenation and Hydrodeoxygenation Processes. *ChemSusChem* 10, 3105–3110 (2017).

James, O. O., **Sauter, W.** & Schröder, U.: Electrochemistry for the Generation of Renewable Chemicals: One-Pot Electrochemical Deoxygenation of Xylose to δ -Valerolactone. *ChemSusChem* 10, 2015–2022 (2017).

James, O. O., **Sauter, W.** & Schröder, U.: Towards selective electrochemical conversion of glycerol to 1,3-propanediol. *RSC Adv.*, 8:10818-10827, (2018).

Goldmann, A., **Sauter, W.**, Oettinger, M., Kluge T., Schröder, U., Seume, J. R., Friedrichs, J & Dinkelacker, F.: A study on electrofuels in aviation. *Energies* 11, 1–23 (2018).

Mehri, F., **Sauter, W.**, Schröder, U. & Rowshanzamir, S.: Possibilities and constraints of the electrochemical treatment of thiophene on low and high oxidation power electrodes. *Energy & Fuels*, Article ASAP (2019)

Tagungsbeiträge

W. Sauter, U. Schröder. Electrocatalytic hydrogenation of organic molecules as a method for energy storage. 11th ECHEMS, Bad Zwischenahn, Juni 2015.

W. Sauter, U. Schröder. Electrofuels – Neue Wege zur Synthese Regenerativer Kraftstoffe. 2. NFF Doktorandentag, Braunschweig, November 2015.

W. Sauter, O. Bergmann, U. Schröder. Electrocatalytic hydrogenation of Hydroxyacetone. Electrochemistry GdCh – Tagung, Goslar, September 2016.

W. Sauter, U. Schröder. Sustainable electrochemical synthesis of regenerative transportation fuels. Kalorimetrietage, Braunschweig, Juni 2017.

W. Sauter, U. Schröder. Sustainable electrochemical synthesis of regenerative transportation fuels. 3. NFF-Doktorandentag, Braunschweig, Oktober 2017.

W. Sauter, M. Guschakowski, U. Schröder. Electrochemical access to polyols: One-pot reduction of glycerol to 1,3-propanediol. ISE 69th annual meeting, Bologna, September 2018.

Abstract

Resource scarcity and climate change are fueling a rethinking of society, leading to a paradigm shift towards sustainable and regenerative solutions for humanity. While in the advent of electric mobility the transportation sector for passenger cars is already undergoing initial reforms, further transport options such as air and sea transport still have to be considered. The chemical industry must move from fossil sources to regenerative biogenic substances, establishing new processes for the production and processing of platform chemicals.

This work investigates electroorganic synthesis and its potential for the conversion of biogenic substances. The results of the work are divided into two parts.

In the first part, electrochemical reduction reactions are considered. Based on hydroxyacetone, a biologic model substance that can be derived from glycerol, electrochemical hydrogenation (ECH) and deoxygenation are investigated. The investigation is based on a series of diverse electrode materials whose influence has been investigated in connection with various aqueous electrolyte solutions. Hydroxyacetone was converted in the experiments to the main products 1,2-propanediol and acetone, where the result could be influenced on the basis of the electrodes and electrolytes used in its selectivity.

Furthermore, the results were used to investigate the continuous electrochemical reaction of hydroxyacetone in a flow-through reactor. A selection of promising high conversion electrode materials was made. In the flow cell, potential series of the various electrodes and electrolytes were measured in order to be able to estimate the influence of the potential as well as to find optimal operating points. In addition, a galvanostatic mode experiment was conducted to investigate more application-friendly operating conditions with a 2-electrode array.

In the second part of the work, oxidation reactions were investigated. First, a way to produce longer alkanes by Kolbe electrolysis was tested. The approaches of the polymerization by the Kolbe electrolysis were combined with the cross-Kolbe coupling to prevent the production of oligomers and polymers. Starting materials for this reaction were C4-6 dicarboxylic acids (succinic acid, glutaric acid and adipic acid) together with valeric acid. Succinic acid could not be used for Kolbe coupling and adipic acid could not prevent the polymerization. By means of glutaric acid, a cross-Kolbe coupling could be achieved in methanol medium without obtaining a termination reaction by polymerization. In addition, the reaction to economic and energy efficiency was investigated.

In addition to the investigations on the Kolbe electrolysis, experiments were carried out on the indirect electrochemical oxidation of nickel oxide hydroxide. For this, a method for coating nickel oxide hydroxide from the literature was first adapted. The nickel oxide hydroxide coating was successfully carried out for the oxidation of 2-propanol to acetone at electrode potentials from 0.4 V. In addition, the influence of the catalyst on the pH value was investigated and the potential and educt concentration series were measured. Finally, a turn-over-optimized experiment was considered and investigated for reaction rate and energy efficiency.

All experiments are preceded by a detailed consideration of the possible products and a list of the analysis procedure.

Kurzfassung

Die Ressourcenknappheit von fossilen Energieträgern und der Klimawandel forcieren ein Umdenken der Gesellschaft, wodurch ein Paradigmenwechsel zu nachhaltigen und regenerativen Lösungen für die Gesellschaft stattfindet. Während durch das Aufkommen der Elektromobilität der Transportsektor für PKWs bereits erste Reformen wahrnimmt, müssen dennoch weitere Transportmittel wie der Flug- und Schiffsverkehr betrachtet werden. Die chemische Industrie hingegen muss den Wechsel von fossilen Ausgangsmaterialien hin zu regenerativen biogenen Substanzen vollziehen und dabei neue Verfahren für die Herstellung und Weiterverarbeitung von Plattformchemikalien etablieren.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit elektroorganischen Synthesen an Anoden und Kathoden zur Umwandlung biogener Substanzen. Die Resultate der Arbeit sind in zwei Teile untergliedert: Reduktionsreaktionen und Oxidationsreaktionen.

Im ersten Teil wurden elektrochemische Reduktionsreaktionen betrachtet. Anhand von Hydroxyaceton, einer biogenen Modellschubstanz, die aus Glycerin gewonnen werden kann, wird die elektrochemische Hydrierung (ECH) und Desoxygenierung untersucht. Grundlage der Untersuchung bildet eine Reihe von diversen Elektrodenmaterialien, deren Einfluss in Verbindung mit verschiedenen wässrigen Elektrolytlösungen betrachtet wurde. Hydroxyaceton wurde bei den Experimenten zu den Hauptprodukten 1,2-Propandiol und Aceton umgesetzt, wobei das Ergebnis anhand der verwendeten Elektroden und Elektrolyte in seiner Selektivität beeinflusst werden konnte.

Des Weiteren wurden die Ergebnisse dazu verwendet, die kontinuierliche elektrochemische Reaktion von Hydroxyaceton in einem Durchflussreaktor zu untersuchen. Dabei wurde eine Auswahl von Elektrodenmaterialien getroffen, welche bereits in Batch-Versuchen hohe Umsätze aufgewiesen haben. In der

Durchflusszelle wurden Potenzialreihen der verschiedenen Elektroden und Elektrolyte gemessen, um den Einfluss des Potentials einschätzen zu können, sowie optimale Betriebspunkte zu finden. Außerdem wurde eine Untersuchung mit galvanostatischer Betriebsweise durchgeführt, um anwendungsnähere Betriebsbedingungen mit einer 2-Elektroden-Anordnung zu untersuchen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde zuerst eine Möglichkeit zur Herstellung längerer Alkane mittels Kolbe-Elektrolyse erprobt. Dabei wurden die Ansätze der Polymerisation durch die Kolbe-Elektrolyse mit der Kreuz-Kolbe-Kupplung kombiniert, um die Herstellung von Oligomeren und Polymeren zu verhindern. Ausgangsstoffe für diese Reaktion stellten C4-6 Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure) und Valeriansäure dar. Mittels Glutarsäure konnte in Methanolmedium eine Kreuz-Kolbe-Kupplung erzielt werden, ohne eine Abbruchreaktion durch Polymerisation zu erhalten. Außerdem wurde die Reaktion auf ökonomische und energetische Effizienz hin untersucht.

Neben den Untersuchungen zur Kolbe-Elektrolyse wurden auch Experimente zur indirekten elektrochemischen Oxidationen an Nickeloxidhydroxid durchgeführt. Dafür wurde zuerst eine Methode zur Beschichtung von Nickeloxidhydroxid aus der Literatur angepasst. Die Nickeloxidhydroxidbeschichtung wurde erfolgreich zur Oxidation von 2-Propanol zu Aceton bei Elektrodenpotentialen ab 0.4 V verwendet. Außerdem wurde der pH-Wert-Einfluss des Katalysators untersucht, sowie Potential- und Eduktkonzentrationsreihen gemessen. Zum Abschluss wurde ein auf Umsatz optimiertes Experiment betrachtet und hinsichtlich der Reaktionsrate und Energieeffizienz untersucht.

Allen Versuchen geht eine ausführliche Überlegung der möglichen Produkte und eine Aufstellung des Analyseverfahrens voran.

Danksagung

Zu aller erst möchte ich mich bei meinem Mentor Prof. Uwe Schröder für das Ermöglichen der Doktorarbeit und die langjährige Betreuung bedanken. Außerdem danke ich Prof. Stephan Scholl für die Übernahme des Korreferats und Dr. Christof Maul für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ich danke allen meinen Praktikanten und Masteranden die ich über die Zeit betreuen durfte: Marco, Olaf, Sabine und Michael.

Weiterhin möchte ich mich bei allen derzeitigen Mitgliedern und den bereits ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für eine wundervolle Promotionszeit bedanken.

Vielen Dank an meine Korrektur lesenden Sabine und Michael.

Vor allem danke ich meinen Eltern und meinen Geschwistern, die mich seit dem ich denken kann, immer unterstützt und motiviert haben.

"Imagine a circle that contains all of human knowledge. By the time you finish elementary school, you know a little. By the time you finish high school, you know a bit more. With a bachelors degree, you gain a speciality. A masters degree deepens that speciality. Reading research papers takes you to the edge of human knowledge. Once you are at the boundary, you focus. You push at the boundary for a few years. Until one day, the boundary gives way. And, that dent you have made is called a Ph.D. Of course the world looks different to you now! So, do not forget the bigger picture. Keep pushing."

Matt Might, a professor in Computer Science at the University of Utah, created The Illustrated Guide to a Ph.D. to explain what a Ph.D. is to new and aspiring graduate students. [Matt has licensed the guide for sharing with special terms under the Creative Commons license.]

Inhaltsverzeichnis

Abstract	iii
Kurzfassung	v
Danksagung	vii
Inhaltsverzeichnis	xi
Abbildungsverzeichnis	xv
Tabellenverzeichnis.....	xxi
Abkürzungsverzeichnis	xxiii
1 Einleitung.....	1
1.1 Stromversorgung.....	2
1.2 Aufbau und Aufgaben des Stromnetzes.....	2
1.3 Perspektive – Elektroorganische Synthese.....	5
2 Theorie	9
2.1 Die elektrochemische Reaktion.....	9
2.2 Anodische und kathodische Reaktionen	13
2.2.1 Wasserelektrolyse	13
2.2.2 Elektrochemische Hydrierung (ECH)	14
2.2.3 Elektrochemische Desoxygenierung	15
2.2.4 Elektrochemische Oxidation	16
2.2.5 Kolbe-Elektrolyse	17

2.2.6	Direkte und Indirekte elektrochemische Reaktionen.....	20
2.3	Reaktionsanalytik.....	23
2.3.1	Umsatz	23
2.3.2	Selektivität	23
2.3.3	Wiederfindungsrate.....	24
2.3.4	Reaktionsrate.....	24
2.3.5	Coulomb'sche Effizienz	26
2.3.6	Energieeffizienz	26
2.4	Elektrochemische Reaktoren	28
2.4.1	Geteilte und ungeteilte Zellen	29
2.4.2	Kontinuierlicher und Diskontinuierlicher Betrieb	31
2.4.3	Durchmischung im Reaktor	33
2.4.4	Stofftransport an der Grenzschicht	34
2.4.5	Lokaler pH.....	36
2.5	Effizienzbetrachtungen elektrochemischer Reaktionen	37
2.5.1	Reaktionssymmetrie.....	37
3	Material und Methoden	39
3.1	Chemikalien.....	39
3.2	Elektroden.....	39
3.3	Apparatur.....	40
3.3.1	Geteilte Zelle	40
3.3.2	Durchflusszelle	41
3.3.3	Messmethoden	42
3.4	Analytik	43
4	Resultate	45
4.1	Reduktionsreaktionen	45
4.1.1	Reduktion von Acetol	45
4.1.2	Reaktionsuntersuchungen im Flow-Reaktor	55

4.2	Oxidationsreaktionen	65
4.2.1	Kolbe-Kettenverlängerung.....	65
4.2.2	Oxidation von Alkoholen.....	77
5	Ausblick	87
6	Literaturverzeichnis	91

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Grundlegender Aufbau des Stromnetzes.....	2
Abbildung 1-2: Schematische Darstellung des CO ₂ -Kreislaufs bei Verwendung der elektroorganischen Synthese.	6
Abbildung 1-3: Schematische Darstellung des Power-to-Liquid Prozesses durch Fischer-Tropsch-Synthese im Vergleich zur elektroorganischen Synthese.	8
Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Elektrode und der Phasengrenze.	9
Abbildung 2-2: Darstellung eines Stromkreislaufs einer elektrochemischen Zelle.....	10
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer Drei-Elektroden-Anordnung. E _{We} Arbeitselektrodenpotential, E _{Ce} Gegenelektrodenpotential, E _{Cell} Zellspannung.....	11
Abbildung 2-4: Beispiele der ECH an verschiedenen funktionellen Gruppen.....	14
Abbildung 2-5: Reaktionsschema der Pinakol-Kupplung am Beispiel zweier Aldehyde.....	14
Abbildung 2-6: Elektrochemische Desoxygenierung von Aldehyden und Ketonen.	15
Abbildung 2-7: Desoxygenierung von aktivierten Sauerstoffgruppen wie α -Hydroxyketonen und Arylverbindungen.	16

Abbildung 2-8: Deprotonierung einer Carboxylgruppe mit mesomerem Gleichgewicht.	16
Abbildung 2-9: Elektrochemische Oxidationen von primären und sekundären Alkoholen.	17
Abbildung 2-10: Bindungsbruch von benachbarten Alkoholgruppen durch oxidation.	17
Abbildung 2-11: Reaktionsverlauf der Kolbeelektrolyse über den Radikalzustand.	18
Abbildung 2-12: Kolbe-Kupplung von Valeriansäure zu Oktan.	18
Abbildung 2-13: Allgemeine Reaktionsgleichung der Kreuz-Kolbe-Kupplung.	19
Abbildung 2-14: Polymerisation durch Kolbe-Elektrolyse.	19
Abbildung 2-15: Verlauf der Kolbe-Elektrolyse mit anschließender Disproportionierung.	19
Abbildung 2-16: Der Reaktionsverlauf der Non-Kolbe Reaktion in wässrigen Medien mit anschließender Totaloxidation.	20
Abbildung 2-17: Schematischer Vergleich einer direkten und indirekten elektrochemischen Reaktion.	20
Abbildung 2-18: Aufbau einer elektrochemischen Zelle.	28
Abbildung 2-19: Beispiele einer geteilten Zelle. A) Reaktor geteilt durch eine Ionenleitende Membran. B) Zwei Reaktoren die durch eine Ionenleitende Salzbrücke miteinander verbunden werden.	29
Abbildung 2-20: Schematische Darstellung eines zero-gap Aufbaus und eines membranlosen Aufbaus.	30
Abbildung 2-21: Schematische Darstellung kontinuierlich betriebener Reaktoren. Links: Rührreaktor mit Zu- und Ablauf. Rechts: Durchflussreaktor.	32
Abbildung 2-22: Konzentrationsverläufe idealer Reaktoren. C_0 Startkonzentration, C_e Endkonzentration, o spezifischer Ort im Reaktor. Adaptierte Grafik. ⁵⁴	33

Abbildung 2-23: Schematische Darstellung einer projizierten und wahren Oberfläche.....	35
Abbildung 2-24: Schematische Darstellung einer Elektrodenoberfläche mit ihren Stofftransportregimen.	35
Abbildung 2-25: Darstellung des pH-Verlaufs während einer elektrochemischen Reaktion unter Wasserzersetzung. ⁵⁹	36
Abbildung 2-26: Reaktion von 5-HMF in einer ungeteilten Zelle.....	37
Abbildung 3-1: Darstellung der Reaktionszelle vom Typ H-Zelle. A) Explosionszeichnung einer geteilten Zelle. B) Schematische Darstellung einer H-Zelle mit Rückflusskühler und Ummantelung.....	41
Abbildung 3-2: Explosionszeichnung der verwendeten EC-Cell Durchflusszelle. (1) Arbeitselektrode (2) Ionenaustauschermembran (3) EPDM-Dichtung (4) PTFE-Einsatz (5) Gegenelektrode	42
Abbildung 4-1: Reaktionswege von Acetol zu potentiellen Produkten. ..	46
Abbildung 4-2: Basenkatalysierte Reaktion von Acetol.	46
Abbildung 4-3: Mechanismus der säurekatalysierten Aldoladdition des Acetols.....	47
Abbildung 4-4: Abhängigkeit der elektrokatalytischen Reduktion von Acetol vom verwendeten Elektrodenmaterial und der Zusammensetzung der Elektrolytlösung. A: Selektivität der Bildung von Aceton und 1,2-PD. B: <i>CE</i> der Acetol-Reduktion. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in einer geteilten H-Typ-Zelle mit einem konstanten Arbeitselektrodenpotential von -1.8 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl) durchgeführt. Die Ausgangskonzentration von Acetol war 0.09 mol/L; die Reduktion wurde 4 h in 50 mL Reaktionsvolumen durchgeführt.	48
Abbildung 4-5: Ausschnitt des Periodensystems mit Angabe der Elektrochemischen Aktivität gegenüber Acetol.	49
Abbildung 4-6: Reaktionsraten der elektrochemischen Bildung von A: 1,2-Propandiol und B: Aceton aus Acetol als Funktion des verwendeten Elektrodenmaterials und der Elektrolytzusammensetzung. Die elektrochemische Reduktion wurde bei -1.8 V gegen Ag / AgCl sat. KCl durchgeführt.....	52

Abbildung 4-7: Mechanismus der Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung.	53
Abbildung 4-8: Ergebnisse der Auswertung von Reaktionsrate und <i>CE</i> der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Eisenelektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.....	56
Abbildung 4-9: Ergebnisse der Auswertung von Selektivität und Stromdichte der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Eisenelektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.	57
Abbildung 4-10: Ergebnisse der Auswertung von Reaktionsrate und <i>CE</i> der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Kupferelektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.....	58
Abbildung 4-11: Ergebnisse der Auswertung von Selektivität und Stromdichte der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Kupferelektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.	58
Abbildung 4-12: Ergebnisse der Auswertung von Reaktionsrate und <i>CE</i> der Reaktion von 0.1 M Acetol zu Aceton an einer Bleielektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.....	59
Abbildung 4-13: Ergebnisse der Auswertung von Selektivität und Stromdichte der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Bleielektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.	60
Abbildung 4-14: Ergebnisse der Auswertung von Reaktionsrate und <i>CE</i> der Reaktion verschiedener Konzentrationen Acetol zu 1,2-Propanol an einer Eisenelektrode in Phosphatpuffer in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min unter galvanostatischen Bedingungen.....	61
Abbildung 4-15: Ergebnisse der Auswertung von Selektivität und <i>WFR</i> der Reaktion verschiedener Konzentrationen Acetol zu 1,2-Propanol an einer Eisenelektrode in Phosphatpuffer in der Durchflusszelle bei RT, ATM und einer Flussrate von 2 ml/min unter galvanostatischen Bedingungen.....	62
Abbildung 4-16: Darstellung der Pfropfenbildung in Folge einer Wasserzersetzung. ⁶⁵	63

Abbildung 4-17: Kolbe-Elektrolyse von Valeriansäure.....	65
Abbildung 4-18: Allgemeine Beschreibung des Konzepts der Kolbe-Kettenverlängerung. 1) Kettenverlängerung durch Reaktion zweier Dicarbonsäuren. 2) Abbruchreaktion durch die Reaktion von zwei Monocarbonsäuren mit einer Dicarbonsäure.....	66
Abbildung 4-19: Non-Kolbe-Reaktion in Gegenwart von Hydroxidionen mit anschließender Oxidation der Alkoholgruppe.	68
Abbildung 4-20: Produktverteilung der Kolbe-Kettenverlängerung.	71
Abbildung 4-21: Ergebnisse der Kolbe-Elektrolyse von Glutarsäure und Valeriansäure mit einer Gesamtstoffmenge von 48 mmol in 50 mmol/L Kaliumcarbonat in Methanol bei 50 °C und einem angelegten Strom von 0.5 A.	73
Abbildung 4-22: Oxidation von 2-Propanol zu Aceton mittels 2-Elektronenübergang.	77
Abbildung 4-23: A) Reine Nickelelektrode vor dem Beschichten B) Nach Reduktion in Nickelnitrat-Lösung (s. Reaktionsgleichung (4-1),(4-2)) C) Nach Oxidation des anhaftenden Nickelhydroxids (s. Reaktionsgleichung (4-3)).	80
Abbildung 4-24: Auftragung von Reaktionsrate und Stromdichte der elektrokatalytischen Oxidation von 0.1 M 2-Propanol in 1 mol/L NaOH-Lösung nach 2 und 4 h bei RT an NiOOH.	81
Abbildung 4-25: Auftragung von Reaktionsrate und Konzentration der elektrokatalytischen Oxidation von 2-Propanol bei 0.6 V in 1 mol/L NaOH-Lösung nach 2 h bei RT an NiOOH.....	82
Abbildung 4-26: Auftragung der Reaktionsrate gegen die Zeit der Elektrolyse einer 1 mol/L 2-Propanol-Lösung in 1 mol/L NaOH bei einem Elektrodenpotential von 0.8 V in einer ungeteilten Zelle bei RT für 60 min. NiOOH wurde als Arbeitselektrode gegen platinisiertes Titan als Gegenelektrode verwendet. Zusätzlich wurde ein exponentieller Fit angelegt.	85

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Zeitskalen für die Stromnetzflexibilisierung. Adaptiert aus IEA: Status of Power System Flexibility.⁸.....3

Tabelle 3-1: Auflistung der verwendeten Elektrodenmaterialien mit ihrer Reinheit und Oberfläche. A: ChemPUR, Deutschland. B: Umicore Galvanotechnik GmbH, Deutschland. C: William Gregor Ltd., Großbritannien. D: Diacon, Deutschland. E: Ti Anode Fabricators Pvt. Ltd, Indien.39

Tabelle 4-1: 2 Herstellung von 2-Propanol aus einer 0.5 mol/L Acetonlösung bei verschiedenen Elektroden/Elektrolyt Kombinationen. Durchgeführt in einer geteilten Zelle mit 50 mL Volumen bei einem Potential von -1.8 V für 4 h.54

Tabelle 4-2: Beispielhafte Mono- und Dicarbonsäuren mit entsprechenden Kettenlängen.....67

Tabelle 4-3: Ergebnisse der Kolbe-Elektrolyse von Glutarsäure und Valeriansäure mit einer Gesamtstoffmenge von 48 mmol in 50 mmol/L Kaliumcarbonat in Methanol bei 50 °C und einem angelegten Strom von 0.5 A. *WFR* MS: Wiederfindungsrate der Monosäure. *WFR* DS: Wiederfindungsrate der Disäure.72

Tabelle 4-4: Ergebnisse der elektrokatalytischen Oxidation von 0.1 M 2-Propanol in 1 M NaOH-Lösung nach 4 h bei RT.78

Tabelle 4-5: Ergebnisse der elektrokatalytischen Oxidation von 0.1 M 2-Propanol in 1 mol/L NaOH-Lösung nach 2 und 4 h bei RT an NiOOH.....81

Tabelle 4-6: Ergebnisse der elektrokatalytischen Oxidation von 0.1 mol/L 2-Propanol in verschiedenen Elektrolytlösungen mit pH-Werten zwischen 7 und 14 bei RT für 4 h in einer geteilten Zelle. a) Phosphatpuffer bestehend aus 86.6 g

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \bullet 2 \text{ H}_2\text{O}$ und 53.8 g NaH_2PO_4 in 1000 mL dest. Wasser. b)
 Carbonatpuffer bestehend aus 17.1 g Na_2CO_3 und 28.6 NaHCO_3 in 1000 mL
 dest. Wasser. 83

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche [m ²]
A_E	Elektrodenoberfläche [m ²]
ATM	Atmosphärendruck [bar]
C	Konzentration [mol/L]
CE	Coulomb'sche Effizienz
E	Potential [V]
EE	Erneuerbare Energien
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
F	Faraday-Konstante
H	Energie [Wh]
HER	Hydrogen evolution reaction
i	Stromdichte [A/m ²]
I	Stromstärke [A]
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Kettenlänge ohne endständige C-Atome
n	Stoffmenge [mol]
η	Wirkungsgrad
o	Spezifischer Ort im Reaktor

pH	Negativ dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
PTFE	Polytetrafluorethylen
Q	Ladung [C]
r	Reaktionsrate [mol/h·m ²]
R	Widerstand [Ω]
RT	Raumtemperatur
S	Selektivität
t	Zeit [s]
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
V	Spannung [V]
V_R	Volumen des Reaktors [m ³]
WFR	Wiederfindungsrate
x	Reaktionsanzahl
X	Umsatz
z	Elektronenzahl

1 Einleitung

Durch das Übereinkommen von Paris am 12. Dezember 2015 wurde durch die 196 Mitgliedsstaaten der Vereinten Nationen das noble Ziel beschlossen, die Erderwärmung auf 2 °C über dem Wert vorindustrieller Zeit zu begrenzen.¹

Um dieses Ziel einhalten zu können, liegt der Fokus auf der Vermeidung der Emission anthropogener Treibhausgase. Speziell soll dabei das atmosphärische Kohlenstoffdioxid (CO₂), welches seit der Industrialisierung im Gigatonnenmaßstab emittiert wird, reduziert werden. Die Quelle des CO₂ findet sich hauptsächlich in fossilen Energieträgern in Form von Kohle, Öl und Erdgas, die durch Verbrennung bei der Energiegewinnung freigesetzt wird.² Diese Energie versorgt die Bevölkerung mit Wärme, Elektrizität und Mobilität.

Der Energiebedarf steigt dabei zunehmend. Dies ist zum einen auf die wachsende Weltbevölkerung als auch auf einen zunehmenden Wohlstand der Schwellenländer zurückzuführen. Aus diesem Grund müssen alternative, nachhaltige Energiequellen im großen Maßstab bereitgestellt werden - die sogenannten erneuerbaren Energien (EE).^{3,4}

Die EE basieren auf Sonnenenergie, Gezeitenkräften und Geothermie und stellen somit nahezu unerschöpfliche Energiequellen dar. Die Schwierigkeit liegt in der effizienten Nutzung dieser Quellen. Während fossile Energieträger unkompliziert gelagert und bedarfsgerecht eingesetzt werden können, stehen die EE dagegen saisonal und witterungsabhängig zur Verfügung. Daraus resultiert ein schwankendes Energieangebot, welches durch innovative Energiespeicherstrategien bezüglich Flexibilität und Kapazität stabilisiert werden muss. Zusätzlich sollte zukünftig das Energieangebot auf den Energiebedarf einzelner Sektoren abgestimmt werden. Dazu wird gegenwärtig der Ausbau intelligenter Stromnetze, sogenannten Smart-Grids, forciert.^{5,6}

1.1 Stromversorgung

Um die nötigen Anpassungsmaßnahmen der Energiesektoren an die EE zu erläutern, muss der aktuelle Stand sowie die Entwicklung der Stromindustrie bedacht werden. In diesem Kapitel soll der Aufbau des Stromnetzes erklärt werden.

1.2 Aufbau und Aufgaben des Stromnetzes

Insgesamt kann das Stromnetz in drei Teilbereiche eingeteilt werden. In Abbildung 1-1 werden diese schematisch dargestellt: Die Stromerzeuger, die für die Produktion des Stromes zuständig sind, das Stromnetz dessen Aufgabe die effiziente Verbindung von Stromerzeugern und Stromabnehmern ist und die Stromabnehmer.

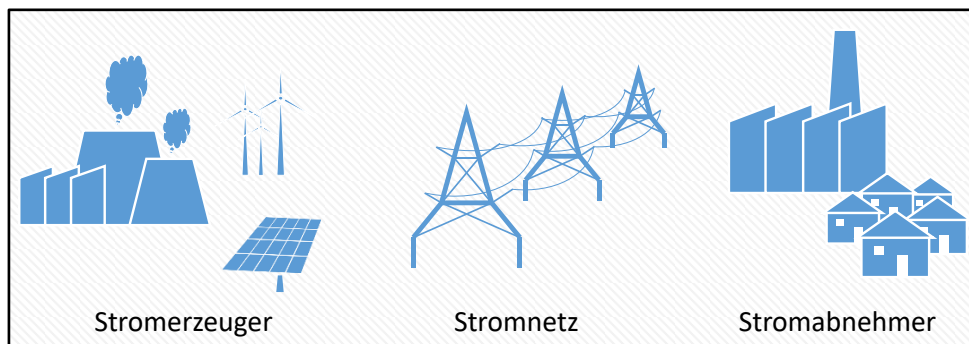


Abbildung 1-1: Grundlegender Aufbau des Stromnetzes

Alle Teilbereiche können dazu beitragen, Energie effizienter zu verwenden und Emissionen bei der Energiebereitstellung und –nutzung zu minimieren. Dabei stellt der vollständige Wechsel zu den EE unterschiedliche Anforderungen und Herausforderungen an die Teilbereiche. Die Stabilität der Stromversorgung steht hierbei im Vordergrund und muss sich der neuen witterungs- und saisonabhängigen Stromproduktion anpassen.⁷ Die International Energy Association (IEA) hat hierbei sechs wichtige Zeitskalen herausgearbeitet, die in Tabelle 1-1 dargestellt werden. Diese reichen vom Millisekunden- bis zum Jahresbereich und sind für verschiedene Aufgabenbereiche relevant.

Tabelle 1-1: Zeitskalen für die Stromnetzflexibilisierung. Adaptiert aus IEA: Status of Power System Flexibility.⁸

<i>Flexibi- litätstyp</i>	<i>Ultra- kurzzeit Flexibili- tät</i>	<i>Sehr kurzfris- tige Fle- xibilität</i>	<i>Kurz- fristige Flexibili- tät</i>	<i>Mittlere Flexibi- lität</i>	<i>Langzeit Flexibi- lität</i>	<i>Sehr langfris- tige Fle- xibilität</i>
<i>Zeit- skala</i>	Millisekunden bis Sekunden	Sekunden bis Minuten	Minuten bis Stunden	Stunden bis Tage	Tage bis Monate	Monate bis Jahre
<i>Her- ausfor- derung</i>	Sicherung der Systemstabi- lität	Kurzfristige Regulierung bei hohen Anteilen va- riabler Strompro- duktion	Anpassung an unerwar- tete Ver- brauchszena- rien	Tages- und Vortages- planung zur Abschät- zung der Strompro- duktion	Längerfris- tige Planung der Strom- produktion angepasst an Wetter- lagen	Saisonale Planung der Strompro- duktion

Mit steigendem Anteil an EE treten Versorgungsprobleme in den unterschiedlichen Zeitskalen auf. Während sich die Stromproduktion der konventionellen Kraftwerke ohne bzw. bei kleiner EE-Einspeisung in das Stromnetz nur auf den Energiebedarf der Verbraucher einstellen musste, muss sich diese nun auch auf die EE-Erzeuger einstellen. Daraus ergibt sich ein Anpassungsbedarf konventioneller Kraftwerke hin zu dynamischer Energiebereitstellung. Die Energiebereitstellung durch solche angepassten Kraftwerke sorgt für höhere Betriebskosten. Außerdem kann es zu dem gegenteiligen Fall kommen, in dem die EE aufgrund günstiger Wetterverhältnisse zu viel Strom produzieren und daher teilweise abgeschaltet werden müssen. In diesem Fall spricht man von Überschussstrom.^{9,10}

Die entstehende Fluktuation kann nur schwer vorhergesagt werden und ist stark abhängig von der Art der EE. Während Wasserkraft und Biomasse quasi konstante Energiemengen liefern, schwanken Windkraft und Photovoltaik sehr stark. Obwohl die Photovoltaik durch die Sonnenenergie der Tag/Nacht Schwankung sowie der Jahresschwankung unterliegt, liefert sie dennoch täglich relativ zuverlässig äquivalente Energiemengen. Da Wettervorhersagen jedoch nur für kurze Zeiträume zuverlässig sind, kann die Windenergiemenge nur äußerst schwer vorhergesagt werden.¹¹

Die Aufgabe des Stromnetzes, Produktion und Verbrauch in Waage zu halten, wird mit zunehmenden Anteilen EE herausfordernder. Um diese Probleme zu bewältigen gibt es verschiedene Möglichkeiten, welche parallel unternommen werden.

Regulierung durch den Stromproduzenten

Stromproduzenten haben prinzipiell zwei Regulierungsmethoden. Würde es durch Überschussströme zu einer Überlastung des Stromnetzes kommen, können Kraftwerke entweder heruntergefahren oder vom Netz genommen werden. Welche Art der Regulierung gewählt wird, hängt davon ab, auf welcher Zeitskala das Problem vorliegt. Das Problem einer beispielsweise kurzfristigen Regulierung ist (vgl. Tabelle 1-1), dass die EE durch einen ungenutzten Überschussstrom (Bsp. durch auftretende Stürme) an Effizienz einbüßen.

Regulierung durch Zwischenspeicher

Um die maximale Leistung der EE vollständig auszuschöpfen, muss der Überschussstrom genutzt werden. Eine Möglichkeit dafür stellen Zwischenspeicher dar. Druckluftspeicher und Pumpspeicher sind die gängigsten Arten der Zwischenspeicher. Dazu wird die elektrische Energie in komprimierter Luft (kinetische Energie) oder in hochgelegenen Stauseen (potentielle Energie) gespeichert und bei Bedarf wieder über Turbinen zu Strom umgewandelt. Energieüberangebote können auf diese Weise aufgefangen und bei Stromengpässen wieder abgegeben werden, wodurch die Volatilität der EE verringert wird. Auch wenn Pump- und Druckluftspeicher effizient sind und Stromschwankungen kostengünstig ausgleichen können, ist deren Ausbau aufgrund geologischer Anforderungen limitiert.

Eine weitere Variante ist die Verwendung von Batterien als Zwischenspeicher für Überschussströme. Lithium-Ionen Batterien weisen jedoch über ihre Lebensdauer deutlich erhöhte Kosten auf (>10 ct/kWh Lithium-Ionen Batterie, <1 ct/kWh Pumpspeicher)¹² und sind somit für einen großflächigen Einsatz nicht wirtschaftlich.¹³

Regulierung durch den Verbraucher

Eine Regulierung durch den Verbraucher kann nur durch eine vorangegangene Vernetzung von Stromverbrauchern und -abnehmern erfolgen. Durch

eine weitere Vernetzung der Verbraucher untereinander kann die Regulierung noch effizienter stattfinden. Bei solchen Stromnetzen wird von Smart-Grids gesprochen. Dadurch ist es möglich, den Stromverbrauch auf das Stromangebot innerhalb einer flexiblen Zeitperiode anzupassen.

Für private Haushalte gibt es jedoch nur wenige Möglichkeiten den Verbrauch zeitlich anzupassen. Industrielle chemische Produktionen haben aufgrund der oft stationären Produktionsbedingungen ebenso wenig Spielraum. Eine Umstellung von stationären Reaktionsbedingungen in Reaktoren hin zu dynamischen elektrochemischen Verfahren ermöglicht eine bessere Eingliederung in Smart-Grids und könnte somit zu einer Entlastung des Stromnetzes führen.

1.3 Perspektive – Elektroorganische Synthese

Angesichts des deutschen Primärenergiebedarfs von ungefähr 2600 TWh, von dem derzeitig 600 TWh in Form von Elektrizität genutzt wird, ist bei einer nahezu emissionsfreien Wirtschaft (vollständige Elektrifizierung der Energiewirtschaft) basierend auf EE, selbst bei großen Effizienzsprüngen mit einem deutlichen Anstieg des Strombedarfs zu rechnen. Dadurch werden die zunehmenden Fluktuationen durch EE immer schwieriger mit den derzeitigen Methoden zu bewältigen.¹⁰

Die elektroorganische Synthese, die organische Synthese betrieben durch einen fließenden Strom, stellt einen Lösungsansatz für die Problematiken verschiedener Energiesektoren dar, die es im Rahmen der Energiewende zu überwinden gilt (s.o.)

Der bei EE anfallende Überschussstrom kann durch die elektroorganische Synthese vielfältig verwendet werden. Generell wird dabei die elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Mögliche Produkte sind Feinchemikalien für die chemische Industrie, Kraftstoffe für den Transportsektor sowie chemische Zwischenspeicher zur späteren Rückverstromung. Durch derartige Verwendung des Überschussstroms kann ein Energieüberangebot sinnvoll genutzt und durch Rückverstromung Spitzenlasten überbrückt werden.

Die Herstellung neuer synthetischer Kraftstoffe durch die elektroorganische Synthese (sog. ElectroFuels) bietet viele Vorteile. Die Verwendung von Lithium-Ionen Batterien stellt zwar eine Option für den Transportsektor dar, jedoch gibt es limitierende Faktoren, die für ElectroFuels sprechen. Die mögliche Energiedichte einer Lithium-Ionen Batterien liegt weit unter der eines flüssigen

chemischen Kraftstoffs ($150 \text{ Wh/Kg} \leftrightarrow 12000 \text{ Wh/Kg}$).¹⁴ Für den Transport über große Distanzen, besonders im Bereich des Flug- oder Schiffsverkehrs, stellen Lithium-Ionen Batterien daher keine Alternative dar.¹⁵

Der Herstellungsprozess von ElectroFuels basierend auf EE und biogenen Ausgangssubstanzen oder atmosphärischem CO_2 , kann als CO_2 -neutral angesehen werden. Da das bei der Verbrennung des ElectroFuels entstehende CO_2 vorher durch Photosynthese oder alternative CO_2 -Speichermethoden der Atmosphäre entnommen wurde, ergibt sich ein geschlossener Kreislauf (vgl. Abbildung 1-2).

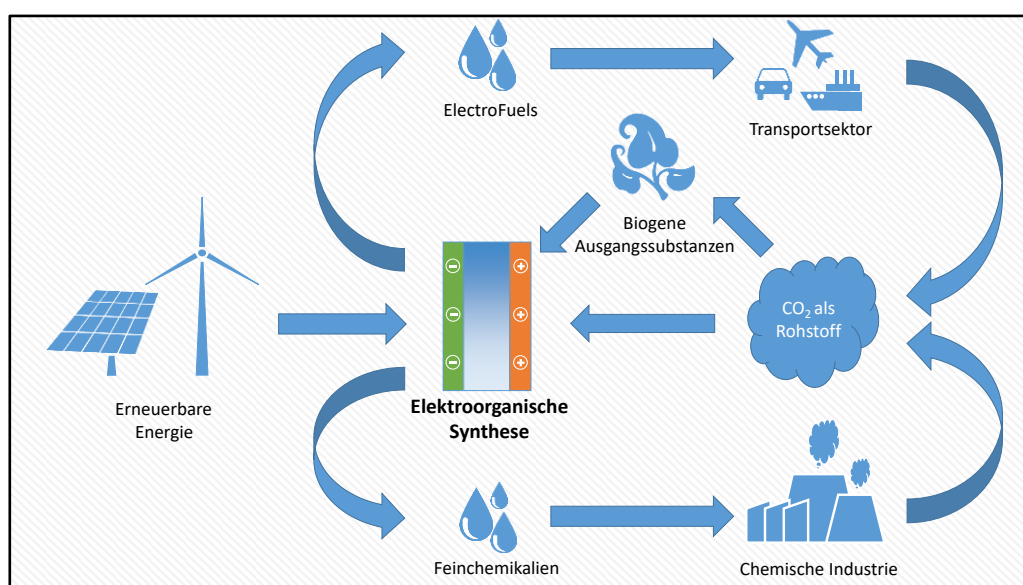


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung des CO_2 -Kreislaufs bei Verwendung der elektroorganischen Synthese.

Aufgrund der Vielseitigkeit der elektroorganischen Synthese ergeben sich für die Herstellung von Kraftstoffen zwei Vorteile, die ElectroFuels von herkömmlichen Biokraftstoffen distanzieren.

1. Das Ausgangsmaterial ist variabel.

Bedingung für eine mögliche elektrochemische Reaktion sind funktionelle Gruppen innerhalb des Ausgangsmoleküls. Diese Voraussetzung trifft auf ein sehr breites Spektrum von Molekülen zu. Dadurch können neben den klassischen Ausgangsmaterialien für Biokraftstoffe (z.B. Rapsöl oder Zucker), auch Abfall- und Reststoffe (cellulosehaltige Anteile der Agrarrückstände oder überschüssiges Glycerin aus der Biodieselherstellung) verwendet werden. Zusätzlich ist auch die

Verwendung von CO₂ als Ausgangsmaterial möglich. Dieses breite Eduktspektrum ist ein deutlicher Vorteil und führt gewissermaßen auch zum zweiten Vorteil.

2. Kraftstoffe können an verschiedene Anforderungen angepasst werden.

Da es verschiedene Möglichkeiten der elektrochemischen Reaktion gibt, können die Edukte zu verschiedenen Kraftstoffen umgewandelt werden. Dies ermöglicht die Herstellung von Kraftstoffen, die ausgewählten Anforderungen entsprechen müssen. Zum einen bietet dies die Möglichkeit, Kraftstoffe herstellen zu können, die mit bereits etablierten Kraftstoffen kombinierbar sind – sogenannte Drop-In Fuels. Diese ermöglichen eine einfachere Übergangsphase von fossilen zu biogenen Kraftstoffen. Zum anderen können Eigenschaften gezielt beeinflusst werden, welche neue Verfahren der Verbrennung ermöglichen wie z.B. der „lean premixed prevaporized combustion“ für Flugzeugturbinen.^{16,17}

Während der Ladeprozess einer Batterie in einem Transportfahrzeug zeitlich fixiert ist durch die leere Batterie und den zur Ladung der Batterie nicht „lagerbaren“ Strom, können ElectroFuels zeitlich entkoppelt von ihrem Bedarf produziert und gelagert werden. Diese Entkopplung trägt zusätzlich zur Stabilisierung des Stromnetzes bei.¹⁸

Durch den unkomplizierten Reaktoraufbau für elektroorganischen Synthesen und der Betriebsweise bei Raumtemperatur und Normaldruck, ergeben sich viele Vorteile gegenüber herkömmlichen Power-to-Liquid Verfahren (vgl. Abbildung 1-3).

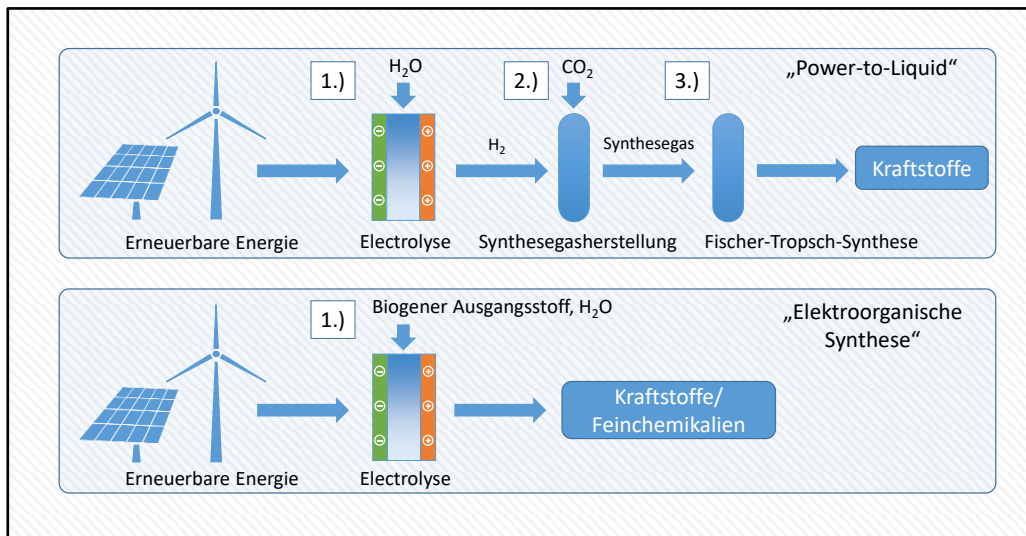


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung des Power-to-Liquid Prozesses durch Fischer-Tropsch-Synthese im Vergleich zur elektroorganischen Synthese.

Power-to-Liquid Prozesse verwenden häufig nur die Wasserelektrolyse als elektrischen Schritt und sind danach auf hochtemperierte Hochdruckreaktoren angewiesen. Diese Reaktoren sind im Gegensatz zu elektrochemischen Reaktoren deutlich unflexibler im Hinblick auf deren Betriebsbedingungen. Durch den Einsatz eines elektrochemischen Reaktors mit einem einzigen Reaktionsschritt, welcher sich mit einer dynamischen Stromstärke betreiben lässt, kann dieser effizienter auf Überschussströme angepasst werden.

Daraus ergibt sich das Ziel dieser Arbeit, die Möglichkeiten der elektroorganischen Synthese durch neue Reaktionswege zu erweitern und den Wirkungsgrad zu steigern. Dabei sollen anodische sowie kathodische Reaktionen betrachtet werden, um die elektrochemische Zelle in ihrer Gesamtheit zu nutzen.

2 Theorie

2.1 Die elektrochemische Reaktion

Als Elektrode wird ein elektrischer Leiter bezeichnet, welcher mit einem Ionenleiter in direktem Kontakt steht, der ebenfalls elektrisch leitend ist (vgl. Abbildung 2-1).¹⁹

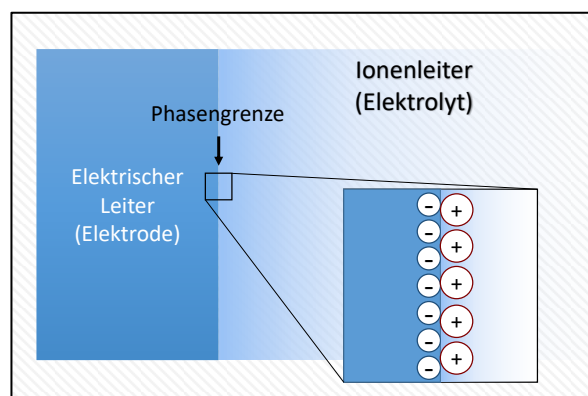


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Elektrode und der Phasengrenze.

An der Phasengrenze der Elektrode (Elektrischer Leiter/Ionenleiter) können Reaktionen zwischen Oxidations- (Ox) und Reduktionsspezies (Red) nach Gleichung 2-1 stattfinden:



Liegt beispielsweise das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der Oxidationsseite, wie in Abbildung 2-1 dargestellt, lädt sich die Oberfläche des elektrischen Leiters zur Phasengrenze hin negativ auf. Die negativ aufgeladene Elektrode zieht wiederum Anionen an, welche für eine positive Ladung auf der Oberfläche an der Phasengrenze sorgen. Diese Schichten von Ionen und Elektronen werden

als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Sobald die Redoxreaktion im Gleichgewicht ist, nimmt die Elektrode ihr Gleichgewichtspotential ein.^{19,20}

Durch das Anlegen einer äußeren Spannung ausreichender Größe kann dieses Gleichgewicht zu einer Seite verschoben werden. Durch das Anlegen der Spannung kann ein Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze der Elektrode erzwungen werden. Dieser Ladungsdurchtritt stellt die elektrochemische Reaktion dar. Um für einen geschlossenen Stromkreislauf zu sorgen, findet an der Gegenelektrode der Ladungsdurchtritt in umgekehrter Richtung statt. Die Elektroden sind dabei, je nach Richtung des Ladungsdurchtritts, entweder als Anode (Elektronenakzeptor) oder Kathode (Elektronendonator) definiert (vgl. Abbildung 2-2).

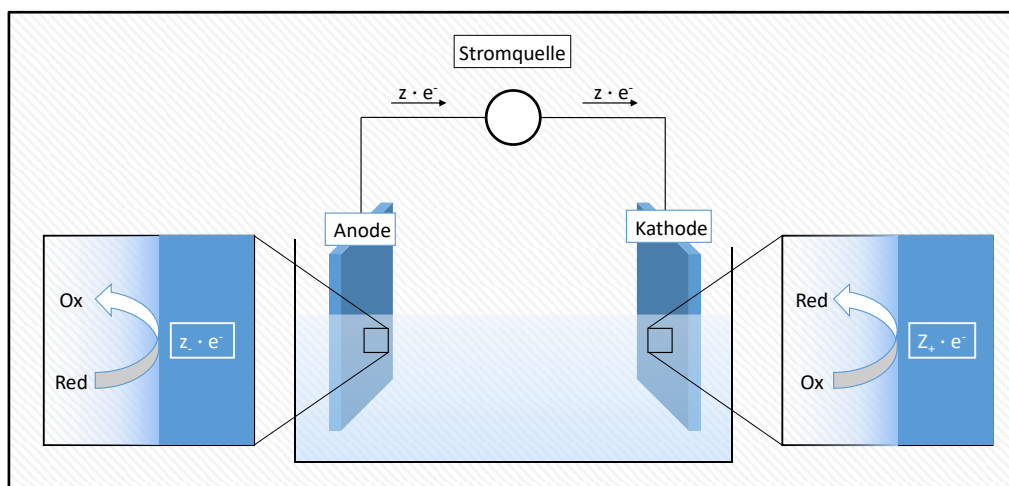


Abbildung 2-2: Darstellung eines Stromkreislaufs einer elektrochemischen Zelle.

Die Differenz zwischen der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung und der für einen Ladungsdurchtritt nötigen Spannung wird Überspannung genannt. Überspannungen sind aus mehreren Komponenten aufgebaut. Neben Überspannungen aufgrund von Aktivierungsenergien der elektrochemischen Reaktion, die unter anderem stoffspezifisch sind, ist auch der Widerstand der elektrochemischen Zelle ein entscheidender Faktor.

2-Elektroden- und 3-Elektrodenanordnung

Da eine Potentialdifferenz immer nur zwischen zwei Elektroden gemessen werden kann, wird in elektrochemischen Systemen oft eine zusätzliche Referenzelektrode (auch Bezugs elektrode genannt) verwendet. Das Potential E wird da-

bei auf die Referenzelektrode bezogen, welche selbst ein nahezu konstantes Potential einstellt. Die Referenzelektrode funktioniert stromlos und befindet sich im elektrochemischen Gleichgewicht, weswegen ihr Elektrodenpotential konstant bleibt. Ein Beispiel für eine Referenzelektrode, welche in dieser Arbeit verwendet wird, stellt die Silber/Silberchlorid Elektrode in einer gesättigten Kaliumchloridlösung dar (Ag/AgCl sat. KCl). Bei Verwendung einer Referenzelektrode als zusätzliche dritte Elektrode wird von einer Drei-Elektroden-Anordnung gesprochen (vgl. Abbildung 2-3).²¹

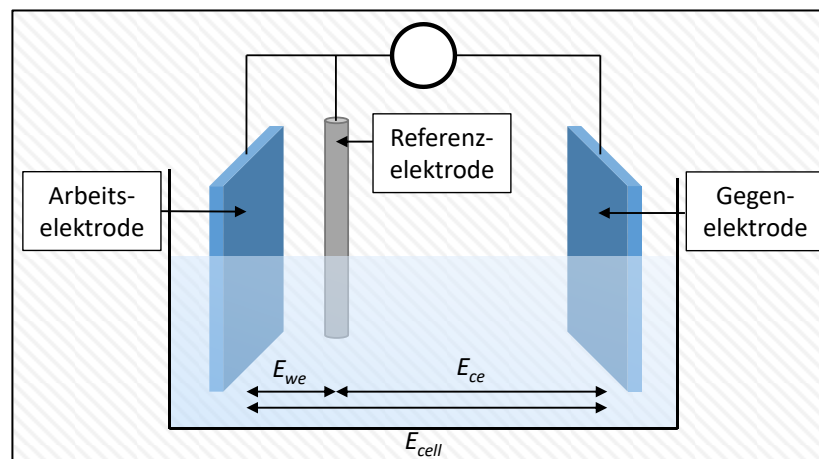


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer Drei-Elektroden-Anordnung. E_{we} Arbeits-elektrodenpotential, E_{ce} Gegenelektrodenpotential, E_{cell} Zellspannung.

Durch die Verwendung der Referenzelektrode kann das Elektrodenpotential der einzelnen Elektroden, bezogen zur Referenzelektrode, gemessen werden. Dadurch ist es möglich, ein bestimmtes Potential für eine Elektrode vorzugeben, welche dann Arbeitselektrode (Working electrode, We) genannt wird. Der aus dem angelegten Arbeitselektrodenpotential resultierende Strom bestimmt das Elektrodenpotential der Gegenelektrode (Counter electrode, Ce) und damit die Potentialdifferenz über die gesamte Zelle (Zellspannung).

Elektrolyte

Aufgabe der Elektrolyte ist es, die elektrischen Leiter durch bewegliche Ionen miteinander zu verbinden. Der Elektrolyt (auch Leitsalz genannt) ist eine Säure, Base oder ein Salz, welcher in bewegliche Ionen dissoziiert ist.²⁰ Dies kann sowohl im festen als auch im flüssigen Aggregatzustand der Fall sein sowie in einem Lösungsmittel oder als Reinsubstanz. Für wässrige Systeme werden größtenteils starke Säuren und Basen sowie Puffersysteme (Carbonat- und Phosphatpuffer) als Elektrolyte eingesetzt.²²

Eine wichtige Voraussetzung der Elektrolyte besteht darin, den Edukten und Produkten gegenüber chemisch sowie elektrochemisch inert zu sein. Ebenso sollte keine Reaktion der Elektrolyte an den Elektroden innerhalb der verwendeten Reaktionspotentiale stattfinden.

Stoffliche Eigenschaften der Elektrolyte sind ebenfalls zu beachten. Der verwendete Elektrolyt hat evtl. einen Einfluss auf den pH-Wert der Lösung sowie auf die Viskosität und damit der Beweglichkeit der Reaktanden. Je nach Molekül und Lösungsmittel bilden sich für verschiedene Elektrolyte unterschiedliche Solvathüllen aus. Somit wird die Überspannung der elektrochemischen Reaktion unter anderem von der Wahl des Elektrolyten beeinflusst.

Ionenaustauschermembran

Aufgrund der Tatsache, dass eine elektrochemische Reaktion immer eine Gegenreaktion aufweist, besteht ein Interesse daran, diese Reaktionen räumlich voneinander zu trennen. Somit ist die Aufgabe der Ionenaustauschermembran die räumliche Trennung der Anoden- und Kathodenreaktionskammer. Die Ionenaustauschermembran ist dabei ionenleitend (ein fester Elektrolyt), damit die elektrochemische Reaktion nicht zum Erliegen kommt.

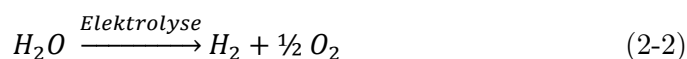
Ionenaustauschermembranen müssen ebenfalls inert gegenüber den Substanzen in der Reaktionslösung sein. Aufgrund der schlechteren Ionenleitfähigkeit der Ionenaustauschermembran gegenüber einer mit Elektrolyten angereicherten wässrigen Lösung sorgt die Ionenaustauschermembran für einen erhöhten Systemwiderstand.

2.2 Anodische und kathodische Reaktionen

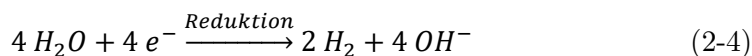
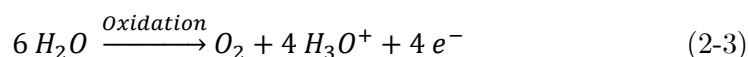
Im folgenden Kapitel soll ein Überblick über mögliche elektrochemische Reaktionen geschaffen werden. Dabei werden die Reaktionen in elektrochemische Reduktionen (Kathode) und Oxidationen (Anode) unterteilt.

2.2.1 Wasserelektrolyse

Die Elektrolyse von Wasser ist bereits seit dem Ende des 18. Jahrhunderts bekannt und einer der ältesten elektrochemischen Reaktionen.²³ Durch das Anlegen eines Stroms wird Wasser nach folgender Nettoreaktionsgleichung in seine Atome zersetzt.

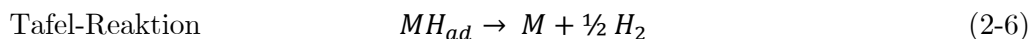
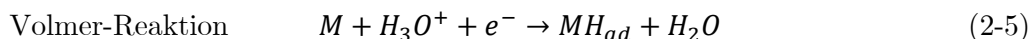


Dabei laufen an der Kathode und Anode folgende Einzelreaktionen ab:



Bei elektroorganischen Synthesen in wässrigen Lösungen ist die Wasserelektrolyse eine kaum vermeidbare Nebenreaktion. Ein vollständiges Unterdrücken der Wasserzersetzung ist dagegen unvorteilhaft, da die auftretenden Übergangszustände für weitere elektrochemische Reaktionen ausgenutzt werden können. Entscheidend sind hierbei die Volmer-Reaktion und die Tafel-Reaktion.²⁴

Nach der Adsorption von H_3O^+ an der Elektrodenoberfläche (M = Metall) kommt es dabei zu folgenden Reaktionen:



Die Volmer-Reaktion beschreibt dabei die Adsorption und Reduktion an der Elektrodenoberfläche, wodurch atomarer Wasserstoff vorliegt (MH_{ad}). Dieser atomare Wasserstoff kann anschließend nach der Tafelreaktion reagieren und dabei als molekularer Wasserstoff desorbieren. Entscheidend für die elektroorganische Hydrierung ist die Volmer-Reaktion, bei der adsorbierter Wasserstoff mit einer ebenfalls adsorbierten organischen Spezies (R_{org}) reagiert (Gleichung 2-7).^{25,26}



2.2.2 Elektrochemische Hydrierung (ECH)

Die ECH stellt die einfachste Form der elektrochemischen Reduktion, mit einer Zwei-Elektronenübertragung, dar. Dabei wird das Edukt zunächst an der Elektrode adsorbiert und eine Ein-Elektronenübertragung findet statt. Der zur Hydrierung verwendete Wasserstoff wird dem Lösungsmittel entnommen und adsorbiert ebenfalls an der Elektrode mittels Ein-Elektronenübertragung. Beide adsorbierten Spezies reagieren darauffolgend unter Desorption von der Elektrode miteinander. Auf diese Weise können Aldehyde und Ketone zu Alkoholen oder C-C Doppelbindungen hydriert werden (Abbildung 2-4).²⁷⁻³¹

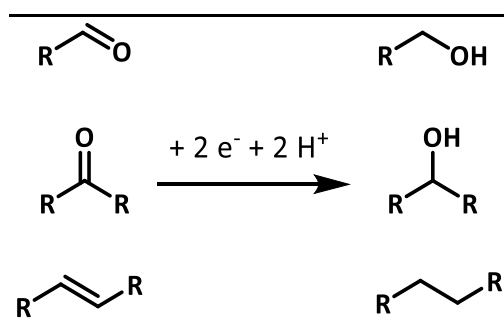


Abbildung 2-4: Beispiele der ECH an verschiedenen funktionellen Gruppen.

Einen Sonderfall stellt die Reaktion zweier Aldehyde dar, bei der unter günstigen Reaktionsbedingungen über die Hydroxyradikale eine C-C-Kupplung abläuft, die sogenannte Pinacol-Kupplung (Abbildung 2-5).³²⁻³⁴

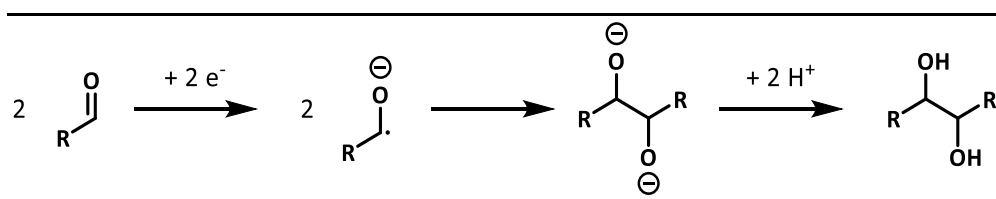


Abbildung 2-5: Reaktionsschema der Pinacol-Kupplung am Beispiel zweier Aldehyde.

Die Pinacol-Kupplung läuft im ersten Schritt wie die ECH unter Bildung eines Carbanions ab. Im Gegensatz zur ECH reagieren dabei unter Bildung einer C-C Bindung zwei Carbanionen miteinander. Der Ladungsausgleich erfolgt über Protonen aus dem Lösungsmittel.

Da Aldehyde und Ketone elektrochemisch reaktionsfreudige Gruppen sind, erfolgt die ECH bei bereits geringen Potentialen. Aus der Literatur ist bekannt,

dass Elektroden mit geringen Überspannungen für die Wasserstoffevolution dazu tendieren, die ECH auszuführen. Elektroden mit höheren Überspannungen für die Wasserzersetzung führen eher die elektrochemische Desoxygenierung aus.^{35,36}

2.2.3 Elektrochemische Desoxygenierung

Eine Reduktion unter Abspaltung von Sauerstoff ist ebenfalls elektrochemisch möglich. Diese Art der Reaktion wird dementsprechend Desoxygenierung oder wie die analoge organische Reaktion Clemmensen-Reduktion genannt.³¹ In Abbildung 2-6 ist die allgemeine Reaktion der Desoxygenierung dargestellt.

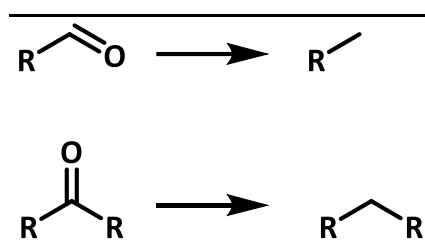


Abbildung 2-6: Elektrochemische Desoxygenierung von Aldehyden und Ketonen.

Die Desoxygenierung benötigt in der Regel einen höheren Energieaufwand bzw. eine aktivierte funktionelle Gruppe.

Im Gegensatz zu Aldehyden und Ketonen ist die Reduktion von einfachen Alkoholen schwer und energieintensiv. So können einfache Alkohole nur unter erhöhter Temperatur reduziert werden oder durch vorrangegangene Halogenierung.^{37,38} Eine weitere Möglichkeit stellt die Oxidation zum Keton oder Aldehyd dar, mit welchem daraufhin die Desoxygenierung möglich ist.³⁹ Ketone und Aldehyde sind generell aktiver als die Hydroxidgruppe von Alkoholen und können in einer Vier-Elektronenübertragung vollständig reduziert werden.⁴⁰ Auch wenn es sich bei dieser mechanistisch nicht vollständig aufgeklärten Reaktion wahrscheinlich um vier einzelne Ein-Elektronenübertragungen handelt, muss die Reaktion in einem Schritt erfolgen. Bildet sich von der Elektrode desorbierter Alkohol durch die ECH, ist eine Desoxygenierung aufgrund der hohen Aktivierungsenergie nicht ohne weiteres möglich.

Die direkte Desoxygenierung von Alkoholen ist durch benachbarte aktivierende Gruppen möglich. Benachbarte aromatische Systeme oder eine Keto-Gruppe in α -Stellung können für eine solche Aktivierung sorgen.^{34,36} In Abbildung 2-7 sind Beispiele für die Aktivierung dargestellt.

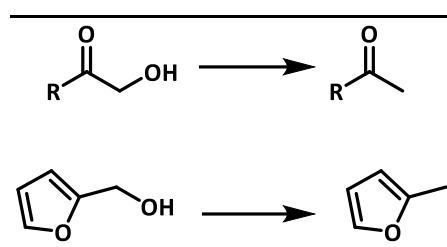


Abbildung 2-7: Desoxygenierung von aktivierten Sauerstoffgruppen wie α -Hydroxyketonen und Arylverbindungen.

Im Falle der Aktivierung durch eine benachbarte Ketogruppe weisen sowohl die Ketogruppe als auch die Hydroxidgruppe ein verändertes Reaktionsverhalten auf. So kann die ECH immer noch zur Reduktion der Ketogruppe führen, jedoch findet die Desoxygenierung immer zuerst an der Hydroxygruppe anstatt an der Ketogruppe statt.

Die Aktivierung durch ein aromatisches System verläuft einfacher. Sobald ein aromatisches System in α -Stellung vorhanden ist, kann die Alkoholgruppe direkt reduziert werden.³⁴

Säuregruppen sind elektrochemisch nicht direkt reduzierbar. Hier ist die einzige Alternative der Umweg über eine Halogenierung. Eine Aktivierung durch funktionelle Gruppen funktioniert, im Gegensatz zu den Alkoholen, nicht. Der Grund für die elektrochemische Inaktivität liegt in der Möglichkeit der Dissoziation eines Protons. Das dadurch negativ geladene Molekül bewegt sich im elektrischen Feld zur Anode. Außerdem ist das Carbonyl-Ion durch mesomere Grenzstrukturen stabilisiert (vgl. Abbildung 2-8).

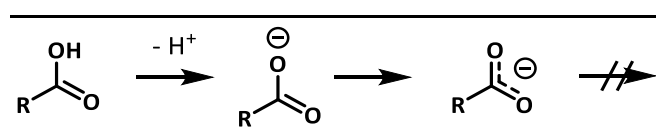


Abbildung 2-8: Deprotonierung einer Carboxylgruppe mit mesomerem Gleichgewicht.

2.2.4 Elektrochemische Oxidation

Wie auch elektrochemische Reduktionen können elektrochemische Oxidationen vielfältig sein. Ausgangspunkt stellt immer eine oxidierbare funktionelle Gruppe dar. Alkohole sind nicht nur Reduktionen gegenüber stabil, sondern dessen Oxidation ist ebenfalls schwer ausführbar. Im Gegensatz zu Reduktionsreaktionen lassen sich Alkohole jedoch durch erhöhte Potentiale direkt zur Oxidation forcieren. Die Oxidation eines endständigen Alkohols führt zunächst zur

Aldehydgruppe. Aldehydgruppen sind im Gegensatz zu Alkoholgruppen, wie auch bei Reduktionen, deutlich aktiver. Aus diesem Grund ist es kaum möglich, die Aldehydgruppe vor einer erneuten Oxidation zur Carbonsäure zu schützen (vgl. Abbildung 2-9).

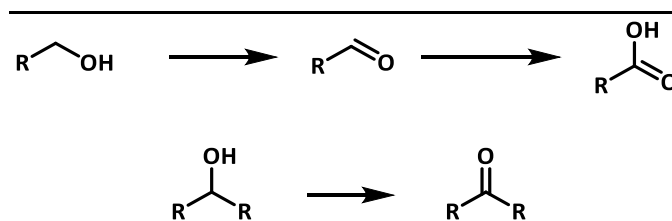


Abbildung 2-9: Elektrochemische Oxidationen von primären und sekundären Alkoholen.

Sekundäre Alkohole können zu Ketonen oxidiert werden. Ketone unterscheiden sich von Aldehyden in einer erhöhten elektrochemischen Stabilität, die durch nicht vorhandene Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom zustande kommt. Daraus ergibt sich, dass eine Oxidation des Ketokohlenstoffatoms ausschließlich durch einen Bindungsbruch zustande kommen kann, welcher jedoch deutlich höhere Potentiale benötigt als die Oxidation des Alkohols. Insgesamt können die in Abbildung 2-9 dargestellten Reaktionen für die direkte elektrochemische Oxidation von einfachen Alkoholen beschrieben werden.

Befinden sich innerhalb eines mehrwertigen Alkohols zwei der Hydroxygruppen in α -Stellung zueinander, kann bereits bei kleinen Potentialen (1 V) ein C-C Bindungsbruch zwischen den beiden Alkoholen beobachtet werden (vgl. Abbildung 2-10).

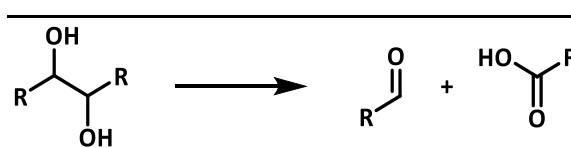


Abbildung 2-10: Bindungsbruch von benachbarten Alkoholgruppen durch Oxidation.

Im Grunde genommen handelt es sich bei dieser Reaktion um die Rückreaktion der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Pinacol-Kupplung (vgl. Abbildung 2-5), wobei eines der Endprodukte immer zur Carbonsäure oxidiert wird.

2.2.5 Kolbe-Elektrolyse

Die Kolbe-Elektrolyse, entdeckt von Hermann Kolbe in 1848, ist die älteste bekannte elektroorganische Umsetzung.⁴¹ Trotz des hohen Bekanntheitsgrades

ist die Kolbe-Elektrolyse aktuell weiterhin Forschungsbestandteil.^{22,42–44} Der allgemeine Ablauf der Kolbe-Elektrolyse ist in Abbildung 2-11 dargestellt.

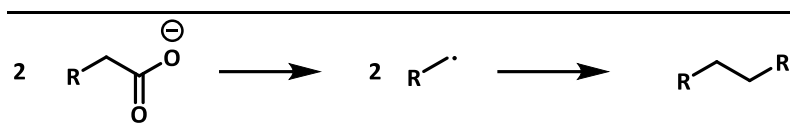


Abbildung 2-11: Reaktionsverlauf der Kolbe-Elektrolyse über den Radikalzustand.

Prinzipiell handelt es sich bei der Kolbe-Elektrolyse um eine oxidative Abspaltung einer deprotonierten Carbonsäuregruppe, welche zu CO_2 oxidiert wird und dabei ein Alkylradikal zurücklässt. Die zu CO_2 oxidierte Säuregruppe geht aus dem Reaktor und senkt durch die Reduzierung der C-Kettenlänge die Atomökonomie. Das entstandene Alkylradikal hat drei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten.

Kupplung

Im ersten Fall, der in dem Sinne auch als das klassische Kolbe-Produkt gesehen wird, reagieren die zurückbleibenden Radikale intermolekular in einer Kupplungsreaktion. So lassen sich aus zwei Säuremolekülen Alkane herstellen. Als Beispiel kann die Kolbe-Kupplung von Valeriansäure zu Oktan genannt werden (vgl. Abbildung 2-12).

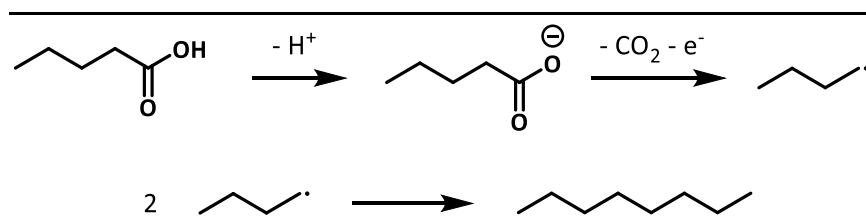


Abbildung 2-12: Kolbe-Kupplung von Valeriansäure zu Oktan.

Außerdem können unterschiedliche Carbonsäuren verwendet werden, um sogenannte Kreuz-Kupplungs-Produkte zu erhalten.⁴⁵ Dabei folgt das Reaktionsverhalten der Stöchiometrie: Bei Verwendung zweier Säuren A und B mit gleichen stöchiometrischen Verhältnissen werden die Kupplungsprodukte AA und BB zu gleichen Teilen (25 %) hergestellt und AB als Hauptprodukt (50 %) erhalten (vgl. Abbildung 2-13).

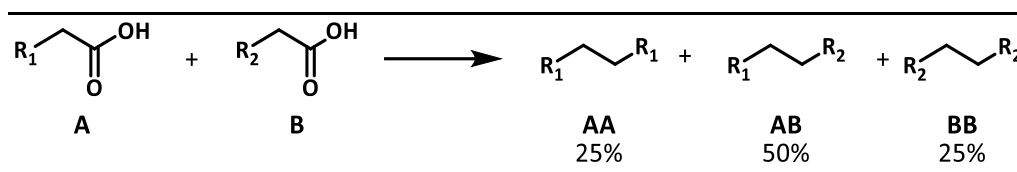


Abbildung 2-13: Allgemeine Reaktionsgleichung der Kreuz-Kolbe-Kupplung.

Bei Verwendung von Molekülen mit zwei oder mehr Carbonsäuregruppen kann es zur Mehrfachkupplung kommen, da das Produkt der Kolbe-Kupplung eine Dicarbonsäure darstellt (vgl. Abbildung 2-14).

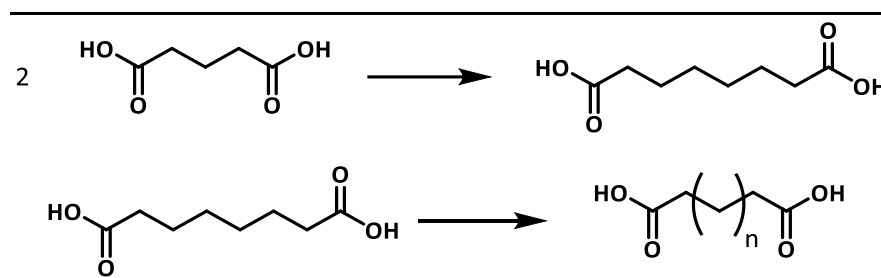


Abbildung 2-14: Polymerisation durch Kolbe-Elektrolyse.

Diese Reaktion stellt eine Möglichkeit der elektrochemischen Polymerisation dar. Das Produkt der Polymerisation variiert leicht, je nach verwendetem Lösungsmittel, aufgrund der möglichen Kolbe-Nebenreaktionen.^{46,47}

Disproportionierung

Im zweiten Fall reagieren die Radikale mittels einer Disproportionierungsreaktion miteinander. Hierbei wird ein Elektron abgegeben und es wird aus zwei Radikalen ein Alkan und ein Alken erhalten (vgl. Abbildung 2-15).⁴⁸

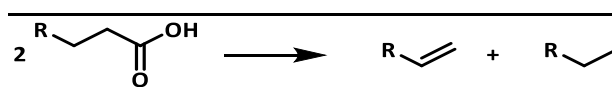


Abbildung 2-15: Verlauf der Kolbe-Elektrolyse mit anschließender Disproportionierung.

Non-Kolbe-Reaktion

Im dritten Fall reagiert das Radikal mit dem Lösungsmittel. In wässrigen Lösemitteln ist diese Reaktion höchst unerwünscht, da sich in der Regel Alkohole bilden, die bei den hohen Oxidationspotentialen wieder zur Säure oxidiert werden. Dies hat eine Zersetzung des Moleküls zu CO₂ zur Folge.

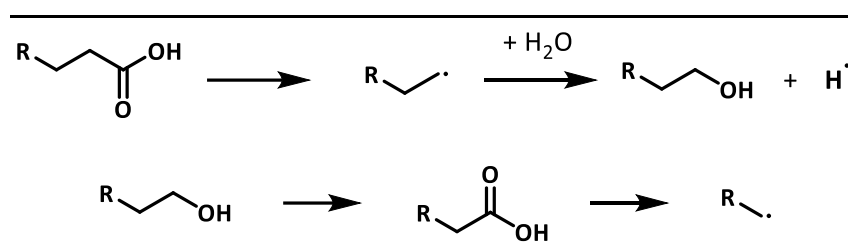


Abbildung 2-16: Der Reaktionsverlauf der Non-Kolbe Reaktion in wässrigen Medien mit anschließender Totaloxidation.

2.2.6 Direkte und Indirekte elektrochemische Reaktionen

Neben der direkten elektrochemischen Umsetzung von Molekülen, die eine Adsorption der Spezies an die Elektrode für eine Elektronenübertragung erfordert, gibt es noch die Möglichkeit einer indirekten elektrochemischen Umsetzung. Von einer indirekten elektrochemischen Reaktion wird gesprochen, sobald ein elektrochemisches Zwischenprodukt (Mediator) dazu genutzt wird die Oxidation oder Reduktion des Eduktes chemisch vorzunehmen und dabei selbst eine Redoxreaktion vollzieht (vgl. Abbildung 2-17).⁴⁹

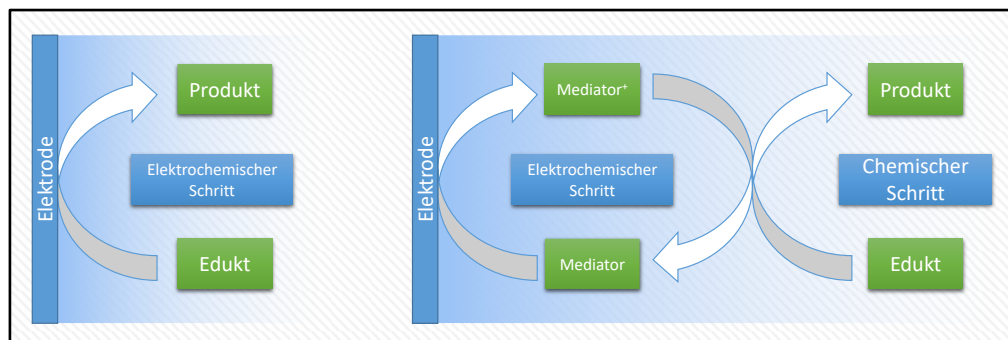


Abbildung 2-17: Schematischer Vergleich einer direkten und indirekten elektrochemischen Reaktion.

Eine indirekte elektrochemische Reaktion hat Vor- und Nachteile. Wird ein homogener Mediator verwendet, muss dieser aufwendig vom Produkt abgetrennt werden (bspw. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO)). Allerdings gibt es Mediatoren, welche auf der Elektrodenoberfläche fixiert werden können, wodurch es zu einer indirekten heterogenen Katalyse kommt (bspw. Nickeloxidhydroxid).^{50–52}

Mediatoren sorgen zwar für komplexere Reaktionssysteme, doch können sie als Katalysator zwischen Elektrode und organischer Spezies zu einer Senkung der benötigten Elektrodenpotentiale führen. Durch den Einsatz von Mediatoren

ergibt sich ein größerer Spielraum an Katalysatoren, wodurch auf einzelne Reaktionen zugeschnittene Katalysatoren eingesetzt werden können.

2.3 Reaktionsbewertung

Um das Ergebnis einer Reaktion evaluieren zu können, werden die analytischen Ergebnisse der Reaktion dazu verwendet, weitere Reaktionsgrößen zu bestimmen. Zu den konventionellen Größen wie Umsatz, Selektivität, Ausbeute und Reaktionsrate, die durch die Stoffmengen der Reaktionslösung bestimmt werden, kommen noch elektrochemische Größen wie die coulomb'sche Effizienz und die Energieeffizienz.

2.3.1 Umsatz

Der Umsatz X einer Reaktion gibt die prozentuale Menge an reagiertem Edukt an und wird mit folgender Formel berechnet.

$$X [\%] = \frac{n_{E_0} - n_E}{n_{E_0}} \cdot 100 \quad (2-8)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Umsatz nur anhand der Eduktstoffmenge vor (n_{E_0}) und nach der Reaktion (n_E) berechnet wird. Verluste im System können dadurch schnell zu einem Scheinumsatz führen. Durch die mögliche Entstehung von Gasen ist es nicht unüblich, dass selbst Edukte mit hohen Siedepunkten ausgetrieben werden und so höhere Umsätze vorgetäuscht werden. Daher ist eine Bewertung des Umsatzes immer in Kombination mit den Werten der Selektivität und der Wiederfindungsrate zu betrachten.

2.3.2 Selektivität

Die Selektivität S beschreibt den prozentualen Anteil an entstandenen Produkten n_P im Verhältnis zum Umsatz des Edukts Δn_E . Die Selektivität wird wie folgt berechnet:

$$S [\%] = \frac{n_P}{\Delta n_E} \cdot 100 \quad (2-9)$$

Bei der Berechnung der Selektivität kann es zu einem Sonderfall kommen, bei dem die Summe der Selektivitäten aller detektierten Produkte nicht 100 % ergibt. Das Aufaddieren der Selektivitäten führt zu einem Wert der als „*theoretische Wiederfindungsrate bei vollem Umsatz*“ bezeichnet werden kann. Dieser Wert ist relevant für eine Bewertung des Systems im Hinblick auf einen kontinuierlichen Langzeitbetrieb.

Für eine Evaluation der Produktverteilung ist diese Berechnungsweise allerdings ungünstig. Eine normierte Darstellung der Selektivitäten gibt einen eindeutigeren Überblick und kann wie folgt berechnet werden:

$$S_{norm} [\%] = \frac{n_P}{\sum n_P} \cdot 100 \quad (2-10)$$

In diesem Fall addieren sich die Selektivitäten wie erwartet zu 100 % und geben eine Produktverteilung über alle detektierten Substanzen an. In der Regel führt diese Betrachtung aber zu irreführenden Ergebnissen mit deutlich besseren Selektivitäten als zu erwarten wäre.

2.3.3 Wiederfindungsrate

Um den Umsatz besser bewerten zu können, sollte eine Betrachtung der Wiederfindungsrate WFR unbedingt mit durchgeführt werden. Die WFR vergleicht hierbei die eingesetzte Stoffmenge mit der nach der Reaktion erhaltenen detektierbaren Stoffmenge.

$$WFR [\%] = \frac{\sum n_P + n_E}{n_{E_0}} \quad (2-11)$$

In erster Linie dient die WFR als Fehlerindiz. Eine geringe Wiederfindungsrate kann verschiedene Ursachen haben. Eine Ursache sind Nebenreaktionen, deren Produkte nicht identifizierbar sind, was z.B. durch einen Wechsel des Aggregatzustands erfolgen kann (Ausgasen der Produkte oder Niederschlag, der bei der Probennahme filtriert wird). Reaktionen mit geringen Umsätzen haben wegen der Berechnungsmethode immer eine hohe WFR , da $C_{E0} \approx C_E$ gilt. In Fällen geringer Umsätze ist es daher sinnvoll, die „theoretische WFR bei vollem Umsatz“ zu betrachten, um die Reaktion besser beurteilen zu können. Eine schlechte WFR kann bei gleichzeitig hohen Umsätzen auch ein Zeichen für ein Ausgasen/Verdunsten des Eduktes sein.

2.3.4 Reaktionsrate

Die Reaktionsrate r einer elektrochemischen Reaktion wird wie folgt berechnet:

$$r [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}] = \frac{dc_P}{dt} \cdot \frac{V_R}{A_E} \quad (2-12)$$

Die Anzahl umgesetzter Teilchen verhält sich proportional zur Ladung Q . Die Ladung lässt sich wie folgt beschreiben.

$$Q = I \cdot t \quad (2-13)$$

$$Q = A_E \cdot i \cdot t \quad (2-14)$$

Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Stromdichte i und Fläche der Elektrode A_E . Während eine Erhöhung der Stromdichte nicht ohne weiteres realisierbar ist und mit starken Einflüssen auf die Reaktion einher geht, ist die Elektrodenfläche ein ideal skalierbarer Faktor, sofern die Fläche nur über die Dimensionen der Elektrode vergrößert wird und nicht über Oberflächenmodifikationen oder Form.

Die Proportionalität von Stromdichte und Reaktionsrate ist allerdings nur in Bezug auf die Summe an elektrochemischen Reaktionen auf der Elektrodenoberfläche gegeben bzw. bei Systemen mit nur einer elektrochemischen Reaktion. In wässrigen Systemen ist dies selten der Fall, da die Wasserzersetzung als Nebenreaktion quasi nicht verhinderbar ist, sofern der Wasserstoff für die Hydrierung bzw. der Sauerstoff für die Oxidation dem Lösungsmittel entnommen werden soll. Der Stofftransport der organischen Komponenten zur Elektrode, sowie die Adsorption und Desorption dieser Komponenten stellen oft limitierende Faktoren dar.

Der Stofftransport zur Elektrode wird durch die Konvektion im Reaktor, der Migration im elektrischen Feld und die Diffusion bestimmt. Die Konvektion beschreibt den Stofftransport durch ein strömendes Fluid. Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit oder der Rührgeschwindigkeit kann Einfluss auf die Konvektion genommen werden. Die gerichtete Bewegung von geladenen Teilchen im elektrischen Feld wird Migration genannt. Sie ist von der Stärke des elektrischen Feldes abhängig. Die Diffusion ist ein ungerichteter Stofftransport basierend auf der brownischen Molekularbewegung. Sie ist vom Diffusionskoeffizienten, der Eduktkonzentration und der Temperatur abhängig.

Adsorption und Desorption der organischen Substanzen können neben dem Stofftransport auch eine entscheidende Rolle für die Reaktionsrate spielen. Da der Prozess der Adsorption für die Reaktion notwendig ist, führt ein Mangel an adsorbierten Eduktspezies zu einer Verschiebung zu Nebenreaktionen, welche in den meisten Fällen die Lösungsmittelzersetzung darstellt. Auf der anderen Seite muss der Desorptionsprozess auch zeitnah erfolgen, da ansonsten die Elektrodenoberfläche mit Produkten blockiert wird und die Reaktion im schlimmsten Fall zum Erliegen kommt.

Da sich die Selektivität einer Reaktion stark durch das eingestellte Elektrodenpotential verändern kann und sich die Reaktionsrate proportional zur Selektivität und coulomb'schen Effizienz verhält, ist es sinnvoll, diese Werte bei der Wahl des Elektrodenpotentials priorisiert zu betrachten.

2.3.5 Coulomb'sche Effizienz

Die coulomb'sche Effizienz CE , auch faraday'sche Effizienz oder faraday'scher Wirkungsgrad genannt, beschreibt den prozentualen Anteil der Elektronen, die für die gewünschte Reaktion aufgebracht worden sind. Sie stellt damit einen entscheidenden Faktor zum Gesamtwirkungsgrad der Reaktion dar.

Für die Berechnung der CE wird die theoretisch umsetzbare Stoffmenge n_{theo} mit der real Produzierten n_{real} ins Verhältnis gesetzt.

$$CE [\%] = \frac{n_{real}}{n_{theo}} \cdot 100 \quad (2-15)$$

Die reale Stoffmenge wird mittels Reaktorvolumen und Stoffkonzentration ermittelt. Quantitative Messverfahren wie die HPLC oder GC/MS werden dabei zur Konzentrationsbestimmung verwendet. Die theoretische Stoffmenge ergibt sich aus der in das System geflossenen Ladung Q , der Anzahl an der Reaktion beteiligter Elektronen z und der Faraday Konstante F . Die in das System gegebene Ladung wird durch den Potentiostaten als Messgröße bestimmt.

$$n_{theo} = \frac{Q}{z \cdot F} \quad (2-16)$$

Da bei elektrochemischen Synthesen der nicht faraday'sche Strom unbedeutende Größenordnungen einnimmt und jeder Stromfluss mit einem Elektrendurchtritt assoziiert werden kann, können Reaktionen wie die Wasserzersetzung bei geeigneten Bedingungen quantifiziert werden.

2.3.6 Energieeffizienz

Die Energieeffizienz, auch Wirkungsgrad η genannt, setzt die aufgewandte Energie H mit der im System gespeicherten Energie $\Delta H_{Reaktor}$ ins Verhältnis.

$$\eta_{Netto} = \frac{\Delta H_{Reaktor}}{H} \quad (2-17)$$

Die im Reaktor gespeicherte Energiemenge wird über die Brennwerte der Stoffe $\Delta H_{combustion}$ und ihrer Stoffmenge n bestimmt. Die Differenz aus dem

Brennwert vor und nach der Reaktion ergibt die effektiv im System gespeicherte Energie.

$$\Delta H_{Reaktor} = (\sum \Delta H_{combustion} \cdot n_P + \Delta H_{combustion} \cdot n_E) - (\Delta H_{combustion} \cdot n_{E0}) \quad (3-19)$$

Die in das System investierte Energie ergibt sich aus der Leistung über die Zeit.

$$H = U_{Zelle} \cdot I \cdot t \quad (2-18)$$

Zusammengefasst ergibt sich aus beiden Gleichungen folgende finale Gleichung für die Berechnung des Wirkungsgrads:

$$\eta_{Netto} = \frac{(\sum \Delta H_{combustion} \cdot n_P + \Delta H_{combustion} \cdot n_E) - (\Delta H_{combustion} \cdot n_{E0})}{U_{Zelle} \cdot I \cdot t} \quad (2-19)$$

Die Energieeffizienz ist vor allem bei Reaktionen, die Energiespeicherung als Kernziel haben, von hoher Priorität, da neben den Eduktkosten die Wandlungskosten den Energiepreis stark erhöhen können. Reaktionen, deren Hauptziel die Herstellung von Feinchemikalien darstellt, sind nicht so stark von schlechten Effizienzwerten betroffen, da die Energieleistung in Form von Strom nur einen kleinen Kostenpunkt darstellt, im Gegensatz zum Gewinn, der durch die Produktveredelung erzielt wird.

Insgesamt machen Betrachtungen des Wirkungsgrads erst Sinn, sobald Reaktionsfaktoren wie die Selektivität oder die *CE* optimiert wurden. Folgende Schreibweise verdeutlicht die Aussage:

$$\eta_{Netto} = CE * S * RE \quad (2-20)$$

RE stellt in dieser Formel die Reaktionseffizienz dar und ist ein Maß dafür, wie viel höher die Zellspannung ist im Vergleich zum Idealfall. Da alle Faktoren Zahlenwerte zwischen 0 und 1 einnehmen und gleichgewichtet sind, macht die Optimierung der Zelle erst Sinn, sobald die anderen Faktoren ausgereizt sind.

2.4 Elektrochemische Reaktoren

Elektrochemische Reaktionen werden in elektrochemischen Zellen durchgeführt, die aus zwei Elektroden und einem Elektrolyten bestehen. Je nachdem, ob dieser Zelle für eine Reaktion elektrische Energie zugeführt werden muss oder sie diese bei der Reaktion erzeugt, handelt es sich entweder um eine galvanische Zelle (Stromgewinnung) oder um eine Elektrolysezelle (Stromverbraucher). In Abbildung 2-18 ist der Aufbau einer elektrochemischen Zelle dargestellt.

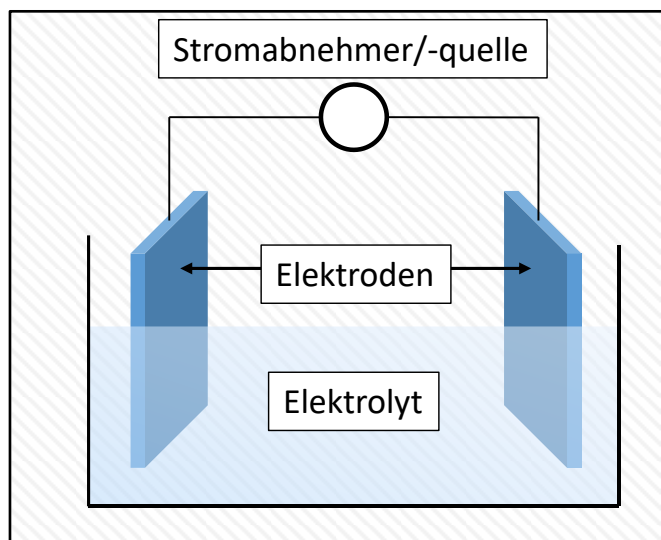


Abbildung 2-18: Aufbau einer elektrochemischen Zelle.

Die Elektroden und der Elektrolyt können aus beliebigen elektrisch leitenden Materialien sein. Die Elektroden müssen physisch voneinander getrennt sein und sind nur durch den Elektrolyten miteinander verbunden, um einen Kurzschluss zu vermeiden.

Eine elektrochemische Reaktion stellt in der Nettoformel immer eine Redoxreaktion dar, bei der Reduktions- und Oxidationsreaktion getrennt voneinander an der jeweiligen Elektrode ablaufen. Um einen Stromkreislauf herzustellen, muss also eine Elektrode Elektronen in den Elektrolyten abgeben (Kathode \rightarrow Reduktion) und eine Elektrode Elektronen aufnehmen (Anode \rightarrow Oxidation). Während die Ladung durch den Elektrolyt zur jeweils anderen Elektrode transportiert wird, erfolgt der Ladungsausgleich in Form von Elektronen über den elektrischen Leiter, welcher die Elektroden außerhalb des Elektrolyten verbindet.

Elektrochemische Reaktoren spiegeln in vielen Eigenschaften konventionelle Reaktoren wider. Durch die Notwendigkeit der Elektrodenkontaktierung ergeben sich jedoch spezielle Merkmale, die es zu beachten gilt. Der Reaktor selbst muss isoliert vom Katalysator (der Elektrode) sein oder aus einem elektrisch nicht leitenden Material bestehen.

2.4.1 Geteilte und ungeteilte Zellen

Die in Kapitel 2.4 eingeführte elektrische Zelle beschreibt den simpelsten Fall einer elektrochemischen Zelle. Diese Zellen werden als ungeteilte Zellen beschrieben, da sich beide Elektroden im selben Elektrolytraum befinden. Bedingt durch die Natur der Zelle, in der zu jedem Zeitpunkt eine Oxidations- und Reduktionsreaktion erfolgen muss, ist es oftmals von Vorteil, beide Reaktionen in stofflich getrennten Kammern durchzuführen, um mögliche Rückreaktionen zu vermeiden. Um die elektrische Leitfähigkeit zwischen den beiden Reaktionsräumen zu gewährleisten, können dabei unterschiedliche Methoden verwendet werden (siehe Abbildung 2-19).

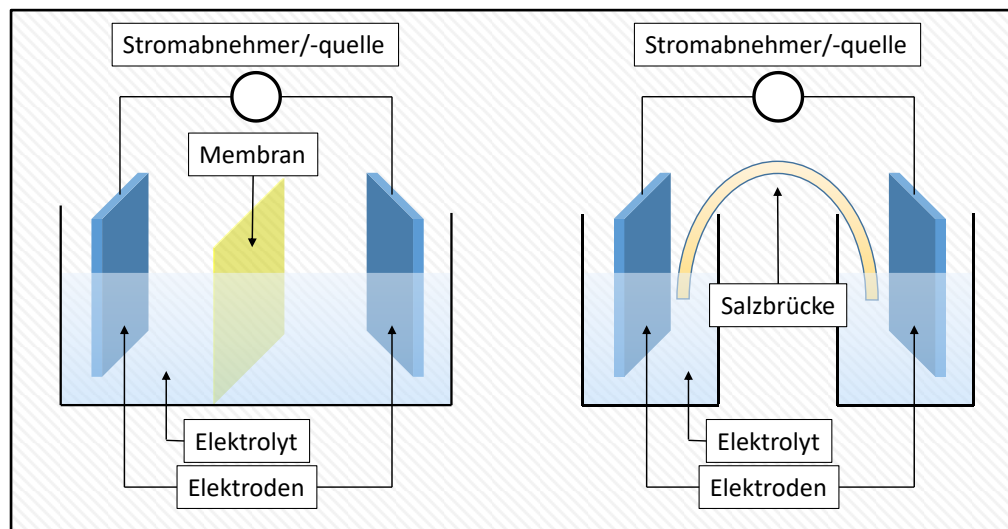


Abbildung 2-19: Beispiele einer geteilten Zelle. A) Reaktor geteilt durch eine Ionenleitende Membran. B) Zwei Reaktoren, die durch eine Ionenleitende Salzbrücke miteinander verbunden werden.

Mitte des 19. Jahrhunderts wurden die Elektrodenräume durch poröse Strukturen voneinander getrennt, die eine elektrolytische Leitfähigkeit ermöglichen ohne größere Moleküle durchzulassen. Diese werden auch als Salzleiter bezeichnet und können so zwei Reaktionsräume miteinander verbinden. Die moderne Trennung der Reaktionsräume funktioniert mittels Ionenleitenden Mem-

branen, die in verschiedenen Formen hergestellt werden können und so besser den industriellen Bedürfnissen zugeschnitten werden.²⁰

Das Einführen einer Membran in einen elektrochemischen Reaktor bringt neben dem Vorteil der stofflichen Trennung von Reduktions- und Oxidationsprodukten allerdings auch Nachteile mit sich. So stellt die Membran zuerst ein verkomplizierendes Element im Reaktor dar und erhöht zusätzlich die Kosten der Zelle. Im besten Fall ist die Membran speziell für ihren Einsatz in einem bestimmten Reaktortyp konzipiert, da das Material den Bedingungen in der Zelle standhalten muss und sich inert gegenüber allen anderen Bestandteilen des Reaktors verhalten sollte. Im Falle einer ungeteilten Zelle hängt der Zellwiderstand maßgeblich von der elektrolytischen Leitfähigkeit und dem Elektrodenabstand ab. Geteilte Zellen erhalten durch die Membran einen weiteren Widerstand im System und senken dadurch den Wirkungsgrad der Zelle. Aus diesem Grund werden zwei verschiedene Aufbauten für jeweils geteilte und ungeteilte Zellen verwendet, um die Nachteile der Zelle möglichst zu minimieren. Diese „idealen“ Aufbauten sind in Abbildung 2-20 schematisch dargestellt.

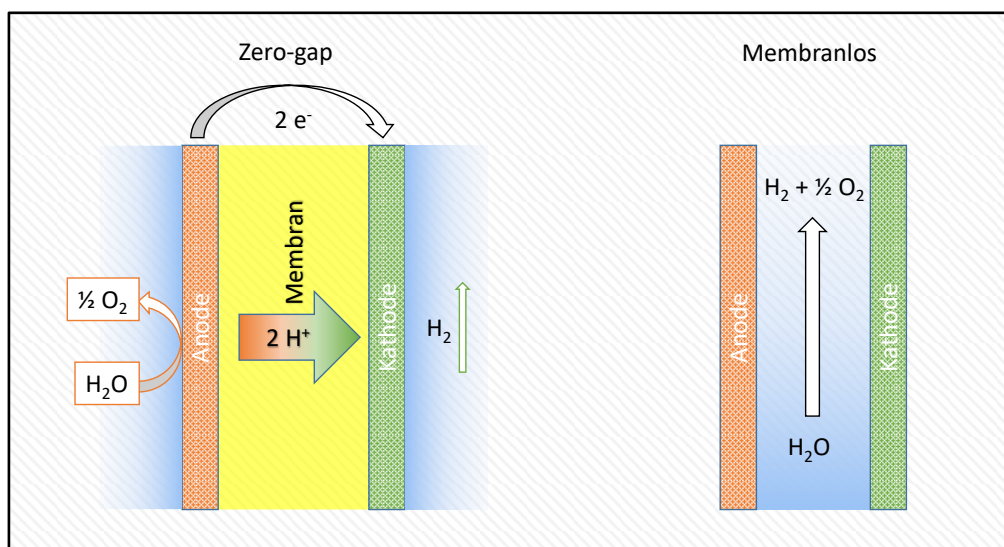


Abbildung 2-20: Schematische Darstellung eines zero-gap Aufbaus und eines membranlosen Aufbaus.

Da neben der Elektrolytleitfähigkeit der Elektrodenabstand maßgeblich für den Systemwiderstand verantwortlich ist, wird versucht, die Elektroden möglichst nah beieinander zu platzieren, ohne dass sie direkten Kontakt haben. In einer geteilten Zelle ist es aufgrund der trennenden Membran möglich, die Elektroden mit einer porösen Struktur direkt auf der Membran zu platzieren, so dass es keine Volumen mehr gibt, die mit flüssigem Elektrolyt gefüllt werden könnte.

Daraus ergibt sich der Name „Zero-gap“. Der Abstand der Elektroden ist nur noch durch die Dicke der Ionenaustauschermembran bestimmt und dadurch minimal.

Der Zero-gap Aufbau ist zwar der effizienteste, aber auch der anfälligste. Die Elektroden sind in der Regel mit der Membran fest verklebt, wodurch sie zu einem komplexen Bauteil verschmelzen. Beim Ausfall eines Bauteils muss also das gesamte Membran-Elektroden-System erneuert werden. Auch die Kosten für den Aufbau sind aufgrund der komplexen Bauweise besonders hoch.⁵³

Membranlose Reaktoren profitieren hauptsächlich von ihrem einfachen Aufbau. Durch das Zusammenbringen der Elektroden auf wenige Millimeter oder sogar Mikrometer, kann der Systemwiderstand minimal gehalten werden. Systembedingt liegt allerdings keine Trennung der Produkte vor, sodass manche Reaktionen zu Rückreaktionen neigen, wodurch der Betrieb in ungeteilten Zellen diesbezüglich große Nachteile aufweisen würde.

Insgesamt muss abgewogen werden, ob eine Reaktion mit oder ohne Membran betrieben werden kann, da beide Systeme Vor- und Nachteile mit sich bringen.

2.4.2 Kontinuierlicher und diskontinuierlicher Betrieb

Neben der Frage, ob ein geteilter oder ungeteilter Reaktor verwendet werden soll, muss auch die Betriebsweise des Reaktors geklärt werden. Unterschieden wird hierbei zwischen kontinuierlichem und diskontinuierlichem Betrieb.

Elektrochemische Reaktionen sind zwangsweise heterogen, da die elektrochemische Reaktion nur mit den Elektroden ablaufen kann und somit die Reaktionsgeschwindigkeit zwangsläufig von der Elektrodenoberfläche abhängig ist. Wenn alle Parameter der elektrochemischen Reaktion bekannt sind, kann die Reaktionsdauer präzise vorherbestimmt werden und der Reaktor dementsprechend konzipiert werden. Da sich in der Regel neben dem Elektrolyt keine weiteren Additive in der Reaktionslösung befinden, ist eine schnelle Aufarbeitung des Produkts charakteristisch.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Konzentration des Eduktes abhängig, wodurch es sinnvoll ist, höher konzentrierte Eduktlösung zum Reaktor hinzuzugeben. Aus diesem Grund sollte die Eduktkonzentration kontinuierlich hoch gehalten werden, anstatt vollständige Umsätze zu erzwingen. Insgesamt

sprechen viele Argumente dafür, kontinuierliche elektrochemische Reaktionen zu betreiben, anstatt diese chargenweise zu betreiben.

Eine kontinuierliche Reaktionsführung kann dabei auf verschiedene Weisen erreicht werden. In Abbildung 2-21 sind zwei Möglichkeiten der kontinuierlichen Reaktionsführung dargestellt.

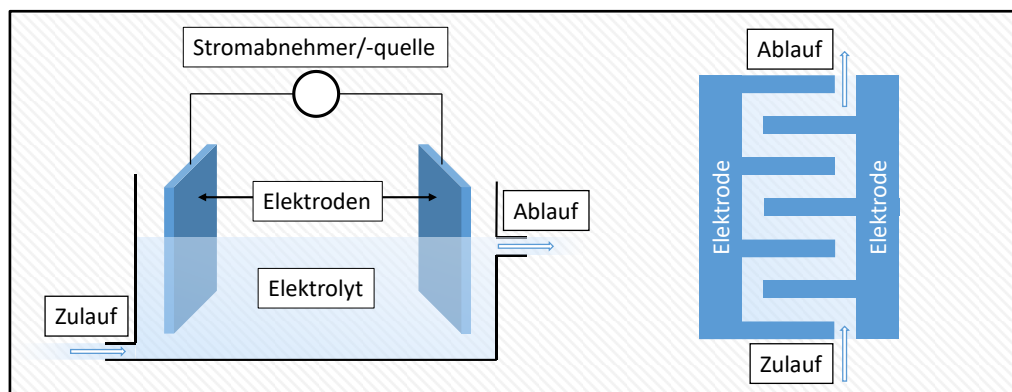


Abbildung 2-21: Schematische Darstellung kontinuierlich betriebener Reaktoren. Links: Rührkesselreaktor mit Zu- und Ablauf. Rechts: Durchflussreaktor.

Es gibt die einfache Form des Rührkesselreaktors, der durch Hinzufügen eines Zu- und Ablaufs von einem Batchreaktor in einen kontinuierlichen Betrieb umgerüstet wird. Die andere Möglichkeit stellt der Durchflussreaktor dar, der speziell für den kontinuierlichen Betrieb entwickelt worden ist. Da für die Effizienz der Zelle weiterhin alle Punkte aus Kapitel 2.4.1 gelten, sollten die Elektroden auch hier entweder im zero-gap design oder mit möglichst kleinem Abstand installiert werden.

Indirekte elektrochemische Reaktionen sollten nur im Falle eines fixierten Mediators im Durchfluss betrieben werden, da ansonsten komplizierte Recyclingkreisläufe in das System mit eingebracht werden müssen, was die Vorteile einer elektrochemischen Reaktion wieder schmälern würde.

Da die Reaktion an der Elektrodenfläche abläuft und definierte Mengen Elektronen in das System gegeben werden, sind elektrochemische Reaktionen sehr gut einstellbar und damit auch skalierbar. Daraus ergibt sich allerdings auch, dass Skaleneffekte, egal ob positiv oder negativ, eher gering ausfallen oder nicht vorhanden sind.

2.4.3 Durchmischung im Reaktor

Für die Betrachtungen der Durchmischung sollen zwei Reaktortypen betrachtet werden: Ein diskontinuierlicher Rührkesselreaktor und ein Strömungsrohrreaktor. Alle Reaktortypen werden dabei als ideale Reaktoren behandelt. Das bedeutet für Rührkesselreaktoren, dass von räumlich einheitlichen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen im Reaktor ausgegangen wird. Bei Strömungsrohrreaktoren wird von keiner Vermischung in axialer Strömungsrichtung ausgegangen. Daraus ergeben sich die in Abbildung 2-22 dargestellten Konzentrationsverläufe.

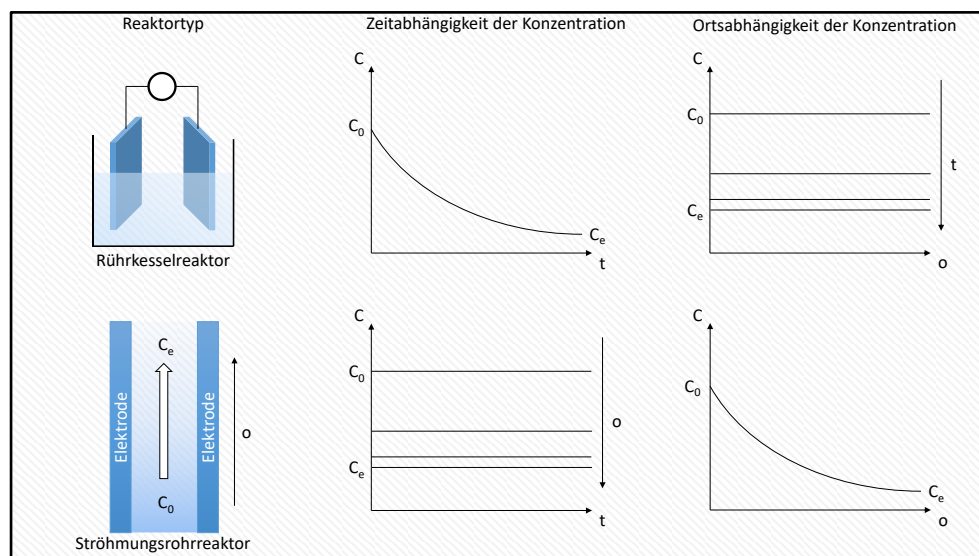


Abbildung 2-22: Konzentrationsverläufe idealer Reaktoren. C_0 Startkonzentration, C_e Endkonzentration, o spezifischer Ort im Reaktor. Adaptierte Grafik.⁵⁴

Bei dieser Arbeit werden die Reaktionen im Rührkesselreaktor mittels Magnetrührern gerührt, wobei die Bildung einer Trombe durch die in die Lösung eingetauchten Elektroden verhindert wird. Die Elektroden fungieren neben ihrer Hauptaufgabe als Elektronendonator und -akzeptor somit auch als Strömungsbrecher. Dadurch wird eine gute Durchmischung im Reaktor gewährleistet. Bei einem Reaktor im Labormaßstab ist die Strömung jedoch zu keinem Zeitpunkt turbulent, sondern laminar. Ob eine Strömung laminar oder turbulent ist, lässt sich anhand der Reynoldszahl Re ableiten.

Die Reynoldszahl wird dabei in Rührreaktoren wie folgt berechnet:

$$Re_R = \frac{N \cdot d_R}{\nu} \quad (2-21)$$

In Rührreaktoren gilt eine Strömung mit einer Reynoldszahl von 10000 oder höher als turbulent.⁵⁵ In Rohrreaktoren wird die Reynoldszahl wie folgt berechnet:

$$Re = \frac{v_m \cdot d}{\nu} \quad (2-22)$$

Hier gilt eine Strömung als turbulent, sobald die Reynoldszahl über 2300 liegt.⁵⁶

2.4.4 Stofftransport an der Grenzschicht

Obwohl die Mischung im Reaktor als ideal angesehen wird, müssen die Stofftransportprozesse an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt gesondert betrachtet werden. Alle Stofftransporte aus der Reaktionslösung zur Elektrodenoberfläche hin sind vom allgemeinen Massentransfer abhängig, jedoch wirkt die Konvektion an der Phasengrenze nur bedingt. Da die Migration nur auf geladene Teilchen wirken kann, ist der Stofftransport an der Phasengrenze maßgeblich von der Diffusion abhängig, weshalb der elektrochemische Ladungsdurchtritt ebenfalls diffusionsabhängig ist.¹⁹

Die Diffusion ist stark von der Viskosität und Temperatur der eingesetzten Lösungen abhängig. Durch das Arbeiten in wässrigen Systemen bei Raumtemperatur bzw. nur geringfügig davon abweichenden Temperaturen, ergibt sich eine konstante Abhängigkeit von der Diffusion.

Auf dieser Basis müssen einige Aspekte für die Elektrodenoberfläche beachtet werden. Dabei müssen die Begriffe wahre Oberfläche und projizierte Oberfläche eingeführt werden. Eine projizierte Oberfläche beschreibt eine Fläche in nur zwei Dimensionen. Höhenprofile werden aus der Flächenberechnung ausgelassen. Die wahre Oberfläche beschreibt eine Fläche inklusive Höhenprofilen (vgl. Abbildung 2-23).

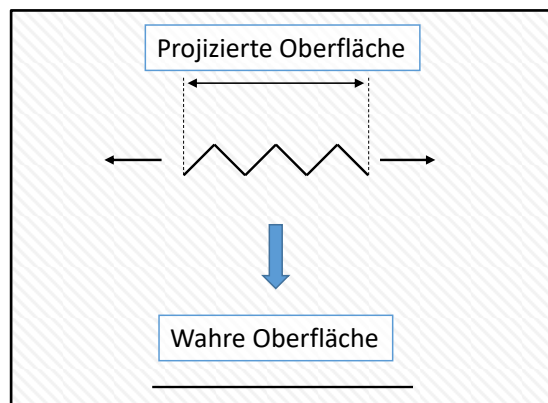


Abbildung 2-23: Schematische Darstellung einer projizierten und wahren Oberfläche.

Eine raue Oberfläche besitzt bei gleicher projizierter Oberfläche eine höhere *wahre Oberfläche* als eine glatte Oberfläche. Die projizierte Oberfläche ignoriert im Gegensatz zur wahren Oberfläche die Topografie.⁵⁷

Die Elektrodenoberfläche, welche als Reaktionsoberfläche entscheidend für den Gesamtstrom ist, kann nicht mit ihrer wahren Oberfläche betrachtet werden. Dreidimensionale Strukturen von Elektroden können ohne Druck oder niederviskose Lösungsmittel nicht vollständig genutzt werden, da der Zugang zu diesen Oberflächen diffusionsabhängig ist und die Durchmischung des Reaktors keinen Einfluss mehr hat (vgl. Abbildung 2-24).

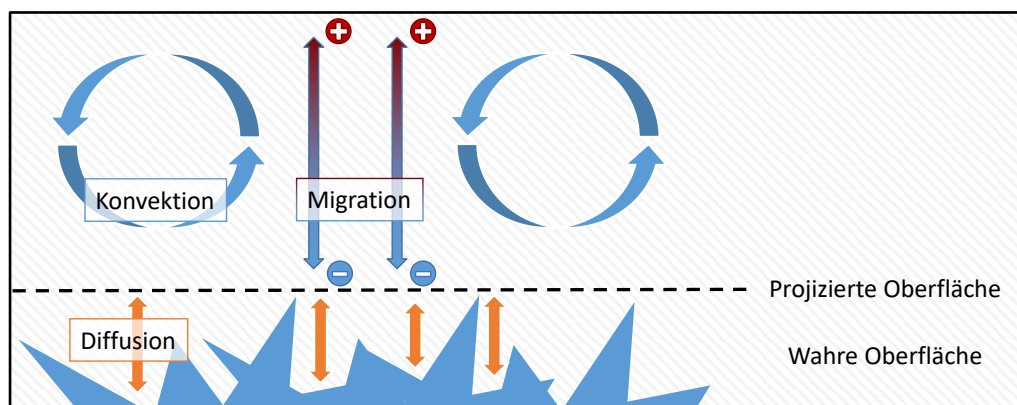


Abbildung 2-24: Schematische Darstellung einer Elektrodenoberfläche mit ihren Stofftransportregimen.

Es bestehen zwei Möglichkeiten, die wahre Elektrodenoberfläche zu nutzen: Zum einen ist es möglich, bei höheren Temperaturen die Reaktion durchzuführen. Dadurch können flüssige Phasen in einen kritischen Zustand gebracht werden, bei dem sich ihre Viskosität der von Gasen annähert. Die Viskosität

von Gasen ist dabei üblicherweise zehntausendmal niedriger.⁵⁸ Die andere Möglichkeit besteht darin, poröse Strukturen bei erhöhtem Druck zu durchspülen, um einen Stofftransport durch Konvektion zu erzwingen.

2.4.5 Lokaler pH

Bei elektrochemischen Reaktionen in wässrigen Lösungen kommt es zur Wasserzersetzung, um Wasserstoff- oder Sauerstoffatome für die elektrochemischen Hydrierungen und elektrochemischen Oxidationen zu gewinnen. Die Elektrode stellt also eine Quelle von H^+ - (Anode) bzw. OH^- -Ionen (Kathode) dar (vgl. Kapitel 2.2.1).^{59,60} Die Ausbreitung dieser Ionen folgt dabei den Gesetzen der Diffusion und kann nur von wenigen Parametern effektiv beeinflusst werden. Aus diesem Grund liegt immer ein pH-Gradient von der Elektrodenoberfläche in die Reaktionslösung vor, ausgenommen die obere pH-Grenze ist bereits erreicht (pH 0 bzw. 14) (vgl. Abbildung 2-25).

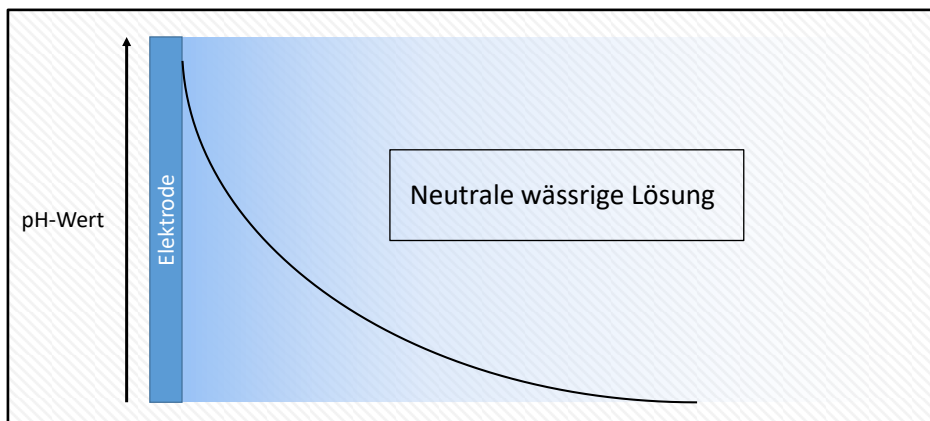


Abbildung 2-25: Darstellung des pH-Verlaufs während einer reduktiven Wasserzersetzung an der Kathode.⁵⁹

Der resultierende pH-Gradient lässt sich mit folgenden Parametern beeinflussen:

- Stromdichte
- Pufferkapazität der Reaktionslösung
- Durchmischung des Reaktors

Die Stromdichte beeinflusst in erster Linie die Bildung der Ionen in einem linearen Zusammenhang, während die Pufferkapazität und die Durchmischung des Reaktors dazu beitragen, die diffusionsbasierten Bereiche zu minimieren.

2.5 Effizienzbetrachtungen elektrochemischer Reaktionen

Thermodynamisch gelten für elektrochemische Reaktionen dieselben Gesetze wie für chemische Reaktionen, da die Edukte und Produkte identisch sein können. Die energetischen Ausgangs- und Endzustände sind also gleich. Während in der konventionellen Chemie die Energie in Form von hohen Temperaturen und Drücken in das System gebracht wird, verwendet die Elektrochemie Elektrizität.

Wird eine ideale thermische Isolation angenommen können bei endothermen Reaktion in einem konventionellen Reaktor Wärmeverluste verworfen werden und nur die Reaktionsenergie betrachtet werden.

Bei der elektroorganischen Synthese steht der Umsatz mit der Stromstärke in Zusammenhang, während die nötige Aktivierungsenergie für eine Reaktion durch die Zellspannung zwischen Anode und Kathode aufgebracht wird.

2.5.1 Reaktionssymmetrie

Ein wichtiger Punkt der elektrochemischen Reaktion ist die Tatsache, dass es keine Reaktion ohne eine Gegenreaktion geben kann. Da ein Stromfluss gewährleistet werden muss, findet die gleiche Anzahl an Ladungsdurchtritten an der Kathode und Anode statt. Diese Tatsache kann vorteilhaft genutzt werden, wenn gleichzeitig zwei gewollte Reaktionen ablaufen. So kann beispielsweise aus einem Edukt in einer ungeteilten Zelle zwei nützliche Produkte an der Kathode und Anode gewonnen werden (vgl. Abbildung 2-26).

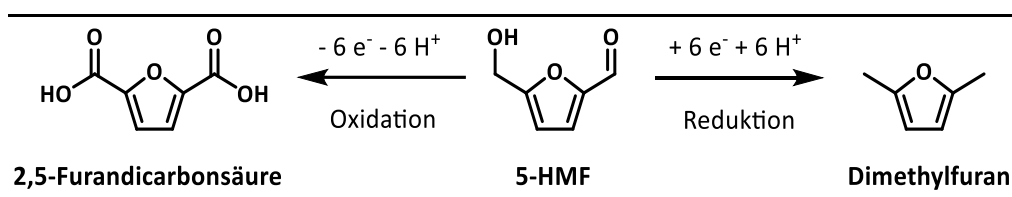


Abbildung 2-26: Reaktion von 5-HMF in einer ungeteilten Zelle.

Dadurch ist es möglich, Disproportionierungsreaktionen mit *CEs* von 200 % ablaufen zu lassen. Reaktionen wie in Abbildung 2-26 sind dabei vollkommen symmetrisch und führen zu gleichen Mengen beider Produkte. Bei nicht symmetrischen Reaktionen verschieben sich die Produktverhältnisse entsprechend der benötigten Elektronen.

Durch das Verwenden einer Membran ergeben sich weitere Möglichkeiten der Kopplung völlig unterschiedlicher Reaktionen. Da das Elektrodenpotential nicht für beide Elektroden einstellbar ist, erlaubt die Verwendung zwei verschiedener Reaktionen eine bessere Abstimmung aufeinander.

3 Material und Methoden

3.1 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich, Carl Roth oder Alfa Aesar erworben und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

3.2 Elektroden

Alle verwendeten Elektroden sind in Tabelle 3-1 mit ihrer Reinheit und den geometrischen Maßen aufgelistet. Die Elektroden wurden in einem rechteckigen Blechformat mit einer Stärke zwischen 0.25 mm und 1 mm verwendet.

Tabelle 3-1: Auflistung der verwendeten Elektrodenmaterialien mit ihrer Reinheit und Oberfläche. A: ChemPUR, Deutschland. B: Umicore Galvanotechnik GmbH, Deutschland. C: William Gre-
gor Ltd., Großbritannien. D: Diacon, Deutschland. E: Ti Anode Fabricators Pvt. Ltd, Indien.

Elektrodenmaterial	Reinheit [%]	Elektroden oberfläche [cm ²]
Aluminium (Al) ^A	99.9	10.4
Blei (Pb) ^A	99.999	14.4
Bor-Dotierte Diamantelektrode (BDD) ^D	-	10
Chrom (Cr) ^A	99.95	12.6
Dimensionally Stable Anode (DSA) ^E	RuO ₂ 30%/IrO ₂ 70%	10
Eisen (Fe) ^A	99.5	13.7
Kupfer (Cu) ^A	99.999	10.8

Molybdän (Mo) ^A	99.9+	12.4
Nickel (Ni) ^A	99.99	11
Platin ^A /Platiniertes Titan(Pt) ^B	99.9	8/12
Titan (Ti) ^C	99.5	14
Wolfram (W) ^A	99.96	14.7
Zink (Zn) ^A	99.99	13.6
Zinn (Sn) ^A	99.8	10

3.3 Apparatur

Alle elektrochemischen Reaktionen wurden mit den Potentiostaten AMEL 7050 (Amel srl, Milano, Italien), Model 273a (Princeton Applied Research, Oak Ridge, USA), SP50 (Bio-logic SAS, Claix, Frankreich) oder Parstat 4000A (AMETEK GmbH, Meerbusch, Deutschland) durchgeführt.

Kaliumchlorid gesättigte Silber/Silberchlorid-Referenzelektroden (Sensortechnik Meinsberg, Deutschland, 0.197 V gegen SWE) wurden für alle Experimente verwendet.

Alle Reaktionen in Batchzellen wurden mit Magnetrührern (Durchmesser 2.5 cm) kontinuierlich gerührt (800 rpm).

3.3.1 Geteilte Zelle

Für alle elektrochemischen Versuche wurden H-Glaszellen verwendet (vgl. Abbildung 3-1). Alle temperierten Versuche wurden in thermostatisierbaren H-Glaszellen durchgeführt, die durch einen Thermostaten (LAUDA Ecoline Staredition E 100, Lauda Dr. R. Wobser GmbH & CO. KG, Lauda-Königshofen, Deutschland) beheizt oder durch einen Kryostaten (Fisherbrand FBC 610, Lauda Dr. R. Wobser GmbH & CO. KG, Lauda-Königshofen, Deutschland) gekühlt wurden. Die Anoden- und Kathodenkammern hatten ein Volumen von je 50 ml. Die Kationenaustauscher-Membran (fumasep® FKE, fumatech, St. Ingbert, Deutschland) wurde mit einem Dichtring (Dichtring mit Innen- und Außenring, Dichtung aus Viton - Teflon beschichtet für KF-Flansche - NW10/16, EVAC AG, Grabs, Schweiz) zwischen den beiden Glasflanschen (DN 16) mit einer Spannkette (Spannkette mit Drehmoment-Begrenzung für KF und EVAC

Glasfansche, EVAC AG, Grabs, Schweiz) befestigt, die gleichzeitig beide Halbzellen miteinander verbunden hat. Verschlossen wurden die Halbzellen mit einem PTFE-Stopfen (Maßanfertigung, Bohlender GmbH, Grünsfeld, Deutschland) mit Elektrodenhalterung. Die Elektroden wurden in einer PTFE-Klemme befestigt und mit einem Edelstahldraht verbunden. An der Kathodenkammer wurden zusätzlich die Referenzelektrode und ein Temperaturfühler (Einstechfühler HT3, Temperature Control GmbH, Donaueschingen, Deutschland) durch den PTFE Stopfen geführt. Die Kathodenkammer war bei jeder Reaktion zusätzlich mit einem Rückflusskühler versehen.

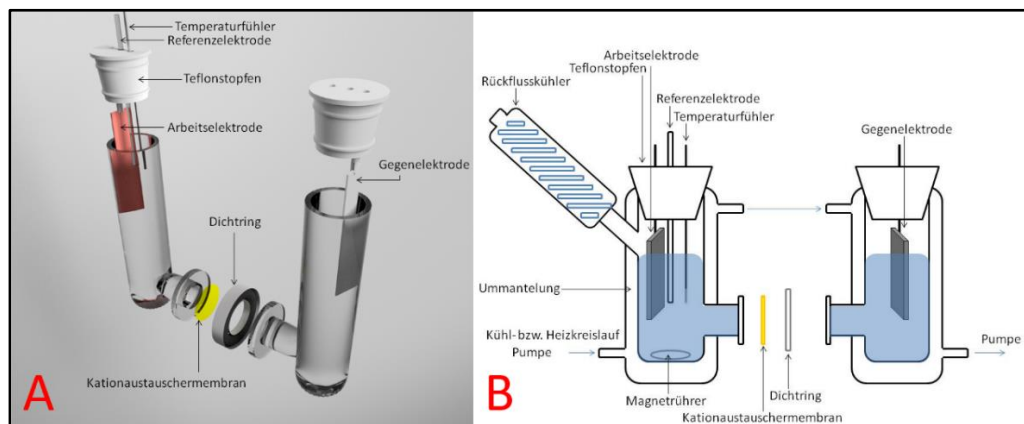


Abbildung 3-1: Darstellung der Reaktionszelle vom Typ H-Zelle. A) Explosionszeichnung einer geteilten Zelle. B) Schematische Darstellung einer H-Zelle mit Rückflusskühler und Ummantelung.

3.3.2 Durchflusszelle

Für Versuche in einem Durchflussreaktor wurde eine kommerziell erhältliche Zelle verwendet (EC-Cell, Tarm, Dänemark). Eine Explosionszeichnung der Zelle ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Die Zelle folgt dabei einem Schichtaufbau aus formgebenden PTFE Einsätzen, die durch EPDM-Dichtungen voneinander getrennt sind. Die Elektroden befinden sich zwischen Dichtungen in symmetrischem Abstand zur Membran (fumasep® FKE, fumatech, St. Ingbert, Deutschland).

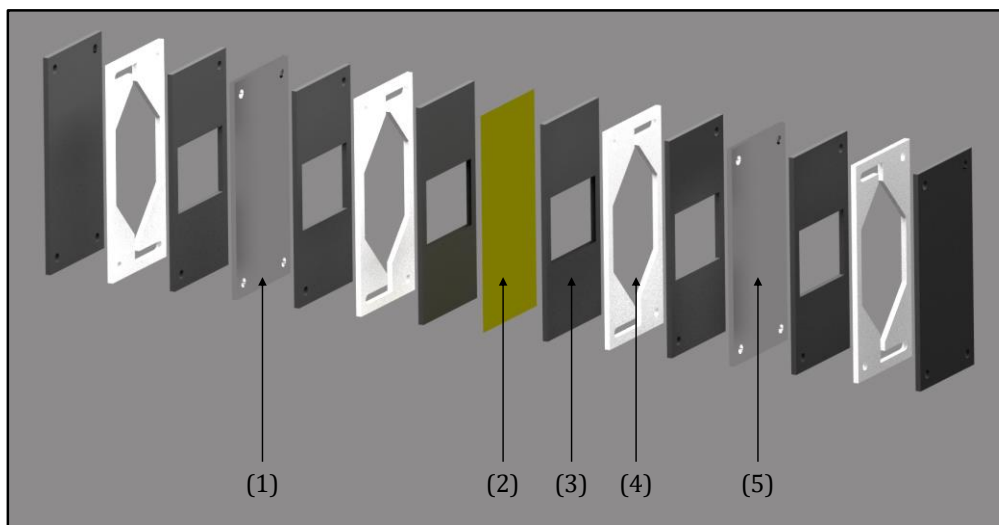


Abbildung 3-2: Explosionszeichnung der verwendeten EC-Cell Durchflusszelle. (1) Arbeitselektrode (2) Ionenaustauschermembran (3) EPDM-Dichtung (4) PTFE-Einsatz (5) Gegenelektrode

Der PTFE Ausschnitt gibt eine Elektrodenfläche von 10 cm^2 frei bei einer Höhe von 0.4 cm , wodurch sich ein Reaktorvolumen von 4 ml pro Halbzelle ergibt. Für den Volumenstrom einer Halbzelle sorgt jeweils eine Peristaltikpumpe (REGLO Digital, Cole-Parmer GmbH, Wertheim, Deutschland). Reaktorvolumina hinter den Elektroden können bei Bedarf mit einer temperierten Lösung gespült werden, um den Reaktor zu heizen oder zu kühlen.

3.3.3 Messmethoden

Aus instrumenteller Sicht ergeben sich zwei Betriebsweisen für die Elektrolyse: Die chronoamperometrische und die galvanostatische Betriebsweise. Bei der chronoamperometrischen Messung wird ein Elektrodenpotential oder eine Zellspannung vorgegeben und der sich einstellende Strom über die Zeit gemessen. Bei einer galvanostatischen Messung wird ein Stromfluss vorgegeben und das Elektrodenpotential oder die Zellspannung über die Zeit gemessen.

3.4 Analytik

Die Qualifizierung und Quantifizierung erfolgte mittels HPLC und einem RI (Brechungsindex) Detektor. Das HPLC-System (Spectrasystem P4000, Finnigan Surveyor RI Plus Detektor, Fisher Scientific, Deutschland) wurde mit einer Hyper-REZXP Carbohydrate H+8 mm (S/N:026/H/012-227) Säule verwendet. Die mobile Phase war eine 0.0025 mol/L Schwefelsäure-Lösung (Flussrate: 0.5 mL/min).

Die GC/MS (Trace GC Ultra, DSQ II, Thermo Scientific, Deutschland) mit einer TR-WAX Säule (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm Film GC Column, Thermo Scientific, Deutschland) wurde für quantitative und qualitative Untersuchungen verwendet.

Vor Beginn der Versuche wurden Kalibriergeraden der Edukte und der erwarteten Produkte aufgenommen und in der HPLC- oder GC/MS-Software abgelegt. Alle Ergebnisse sind anschließend über die Software ermittelt worden.

4 Resultate

Im Folgenden werden die in Oxidationsreaktionen und Reduktionsreaktionen untergliederten Ergebnisse vorgestellt.

4.1 Reduktionsreaktionen

Reduktionen finden immer an der Kathode statt und sind maßgeblich für den Energieeintrag in die Reaktionslösung verantwortlich. Wird die Reaktionszelle mit der Zielsetzung der Energiespeicherung betrieben, ist die Effizienz der Reduktion entscheidend für die Menge und Geschwindigkeit, mit der Energie gespeichert wird.

4.1.1 Reduktion von Acetol

Der Großteil dieses Kapitels entstammt inhaltlich der Veröffentlichung „Hydroxyacetone: A Glycerol-Based Platform for Electrocatalytic Hydrogenation and Hydrodeoxygenation Processes“.

Die Reduktion von Acetol (IUPAC: Hydroxyacetone) ist aus mehreren Gründen ein wichtiger Forschungsaspekt. Acetol ist ein potentiell Produkt der Dehydratisierung von Glycerin, einem Nebenprodukt der Biodieselherstellung, und dadurch eine mögliche Plattform für Produkte aus Abfallstoffen. Außerdem ist die funktionelle Gruppe der α -Hydroxyketone aus wissenschaftlicher Sicht wichtig, da eine Vielzahl von natürlichen Substanzen diese funktionelle Gruppe besitzt. Im Hinblick auf aufeinander folgende Reaktionen ist vor allem das Wissen über mögliche Reaktivitäten entscheidend, um die Reaktionswege abschätzen zu können (Abbildung 4-1).

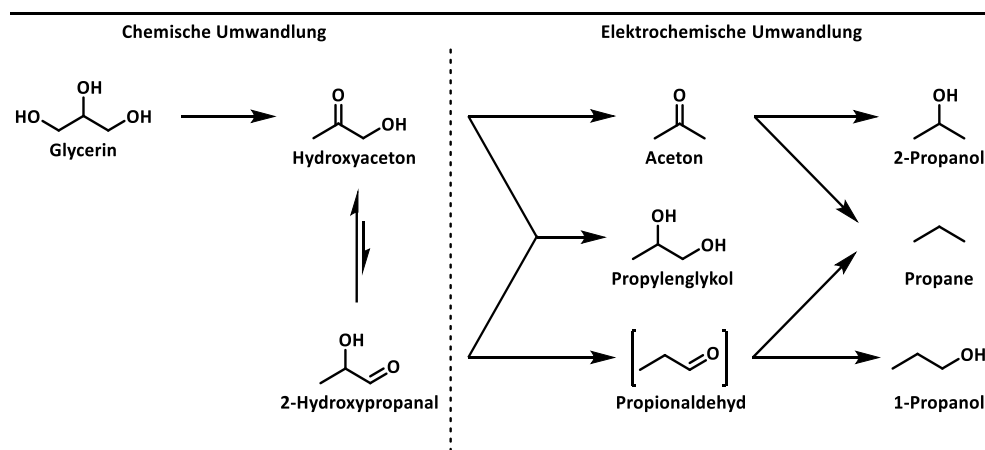


Abbildung 4-1: Reaktionswege von Acetol zu potentiellen Produkten.

Im Verlauf der Reaktion werden funktionellen Gruppen des Acetols verändert oder abgespalten, wodurch sich stoffliche Eigenschaften und auch die Reaktivität verändern. Im alkalischen Milieu kommt es zu intermolekularen Reaktionen, wodurch Acetol sehr stark mit sich selbst reagiert (vgl. Abbildung 4-2).

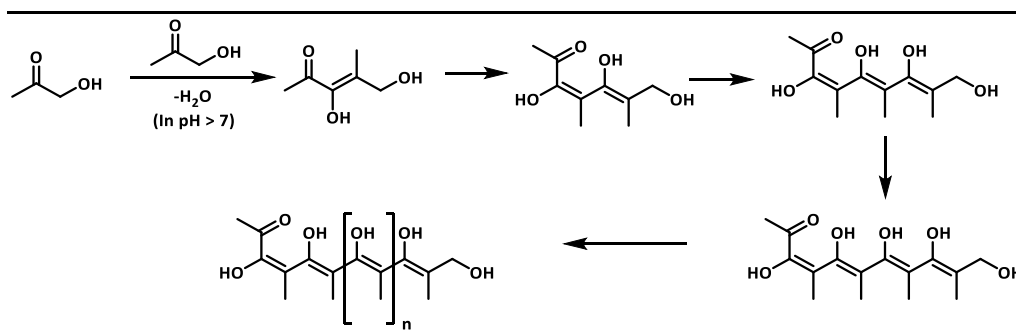


Abbildung 4-2: Basenkatalysierte Reaktion von Acetol.

Innerhalb kurzer Zeit färbt sich die farblose Acetollösung über einen gelben in einen tiefbraunen Farbton. Die farbliche Veränderung lässt sich laut Literatur mit der Aldoladdition erklären, welche zu konjugierten Doppelbindungen führt. Mit starken Basen jeder Konzentration tritt diese Reaktion auf, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Base zunimmt. Starke Säuren führen ebenso zu intermolekularen Reaktionen von Acetol. Hierbei geht Acetol eine Aldolkondensation ein (vgl. Abbildung 4-3), die zwar deutlich langsamer verläuft als die Aldoladdition, aber dennoch über einen längeren Zeitraum zu einer schwachgelben Lösung führt.

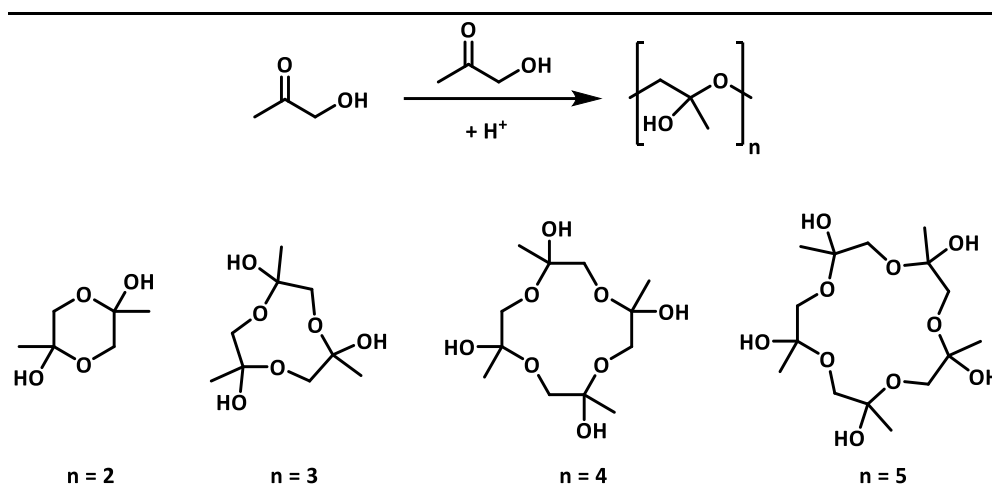


Abbildung 4-3: Mechanismus der säurekatalysierten Aldoladdition des Acetols.

Aus diesen Gründen sind stark saure und alkalische Medien nicht als Elektrolytlösungen für die Acetolreduktion geeignet. Bei allen elektrochemischen Umsetzungen von Acetol wurden daher leicht saure oder neutrale Lösungen verwendet. Insgesamt wurden in den Experimenten elf Elektroden mit jeweils drei verschiedenen Elektrolytlösungen getestet. Um eine maximale Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde lediglich die Anionenspezies in den Elektrolyten variiert. Als Kation wurde Natrium gewählt. Es wurde eine 0.5 mol/L Natriumchlorid-Lösung verwendet, die mittels Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt wurde. Außerdem wurde eine 0.1 mol/L Natriumhydrogensulfatlösung mit pH 1.2 und ein Phosphatpuffer bestehend aus jeweils 0.5 mol/L Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat mit einem neutralen pH-Wert verwendet.

Abbildung 4-4 zeigt die Ergebnisse eines umfangreichen Vergleichsscreenings der elektrochemischen Reduktion von Acetol an elf verschiedenen Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung. Die qualitative und quantitative Analyse mittels HPLC ergab zwei Hauptreaktionsprodukte: Aceton und 1,2-Propandiol (1,2-PD). 1-Propanol wurde nur in nicht quantifizierbaren Mengen gefunden, während 2-Propanol nicht nachgewiesen wurde. Aufgrund der verwendeten, gasdurchlässigen und geteilten elektrochemischen Zelle, wurden gasförmige Produkte wie Propan nicht analysiert. In Abbildung 4-4A ist die Selektivität der Hauptzielprodukte, Aceton und 1,2-Propandiol, dargestellt, während Abbildung 4-4B die *CE* der jeweiligen Produkte darstellt. Die unterschiedlichen Ergebnisse zeigen den Einfluss der experimentellen Bedingungen auf die elektrochemische Reduktion sehr deutlich, was auch im Einklang mit der Literatur ist.⁶¹ Beim Vergleich der Selektivitäten zeigen die

meisten Metall/Elektrolytkombinationen bevorzugt eine Reduktion zu 1,2-Propan diol, wobei einzelne Kombinationen auch Aceton als Hauptprodukt hervorbringen oder sogar beide Produkte in nahezu gleichen Mengen hergestellt werden.

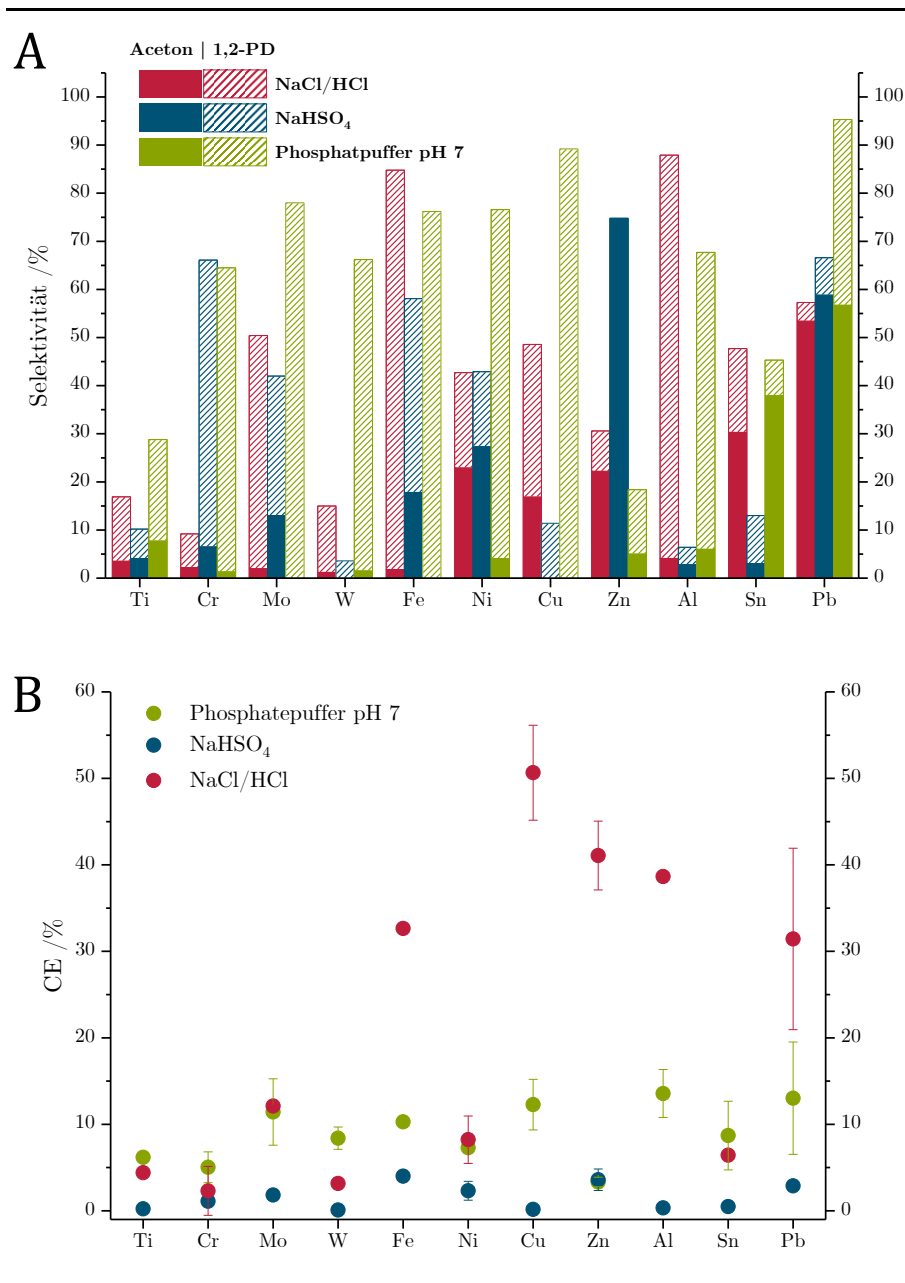


Abbildung 4-4: Abhängigkeit der elektrokatalytischen Reduktion von Aceton vom verwendeten Elektrodenmaterial und der Zusammensetzung der Elektrolytlösung. A: Selektivität der Bildung von Aceton und 1,2-PD. B: CE der Aceton-Reduktion. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in einer geteilten H-Typ-Zelle mit einem konstanten Arbeitselektrodenpotential von -1.8 V

verändert werden kann. So kann für manche Metalle, wie Nickel, die Reaktionsselektivität von Aceton im Sulfatelektrolyten zu 1,2-Propandiol in Phosphatpuffer verschoben werden. Blei hingegen verändert mit wechselnder Elektrolytzusammensetzung sein Reaktionsverhalten kaum. Die Acetonbildung bleibt in allen drei Elektrolyten nahezu gleich, während im Phosphatpuffer eine zusätzliche 1,2-Propandiolbildung erkennbar ist. Diese Ergebnisse weisen auf eine komplexe Wechselwirkung zwischen den Anionen, dem organischen Edukt und dem Elektrodenmaterial hin. Daraus resultieren, ohne Kenntnisse der Mechanismen, schwer vorherzusehende Produktzusammensetzungen.

Ein bemerkenswertes Ergebnis des genannten Experiments ist die offensichtliche Unabhängigkeit zwischen CE und Elektrodenmaterial. Vielmehr kann ein Zusammenhang zwischen Elektrolytlösung und der CE hergestellt werden (vgl. Abbildung 4-4B). Hier zeichnen sich Chloridlösungen mit einer durchschnittlichen CE von 21 % aus (bis zu 50.6 % im Falle von Kupfer), während Phosphatelektrolyte eine relativ konstante CE von 9 % liefern. Die CE in Sulfatelektrolyten sind mit einem Durchschnittswert von 1.5 % sehr niedrig.

Ein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der CE kann bei genauerer Betrachtung ausgeschlossen werden, da zwar der Sulfatelektrolyt mit einem pH von ~ 1.2 die geringste CE aufweist, aber der marginal höher liegende pH-Wert von 2 im chloridhaltigen Elektrolyten die besten Ergebnisse geliefert hat. Der pH-neutrale Phosphatpuffer liegt im Verhältnis zwischen den beiden anderen Elektrolyten, wodurch nur die Schlussfolgerung bleibt, dass der pH-Wert selbst nicht den entscheidenden Einfluss hat.

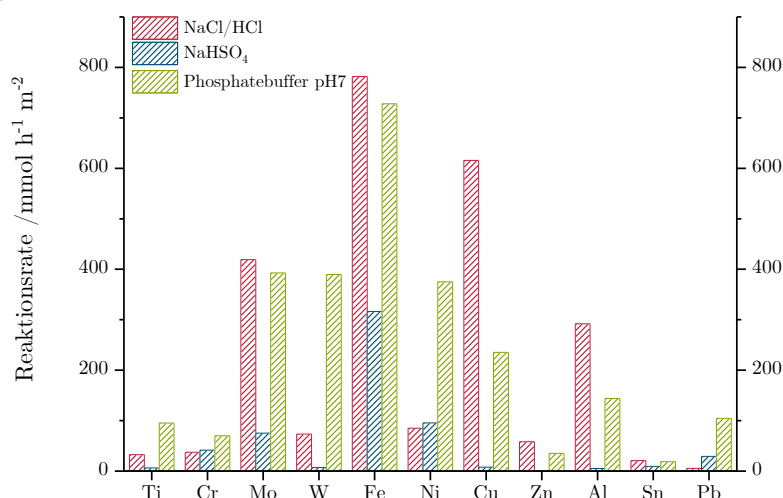
Im Allgemeinen ist die CE von elektroorganischen Reaktionen, wie elektrokatalytische Hydrierungen / Hydrodesoxygenierungen, stark von der Eduktkonzentration abhängig. Hohe Eduktkonzentrationen unterdrücken in der Regel die konkurrierende Wasserzersetzung und erhöhen dadurch die CE s der elektroorganischen Reaktionen.⁶¹ Die dargestellte CE von 32.7 % für die Acetolreduktion an Eisenelektroden in Chloridlösung konnte bis auf 78.8 % gesteigert werden, indem die Eduktkonzentration von 0.09 auf 1 mol/L erhöht wurde. Der positive Effekt der Konzentrationserhöhung schwindet ab einer gewissen Konzentration, bis er durch eine Stromdichteminderung zum Nachteil wird. Eine Zugabe des Produkts 1,2-Propandiol zur Ausgangslösung zeigt, dass es für eine weitere Reduktion inert ist und daher die Hauptreaktion durch das Blockieren von Reaktionsplätzen auf der Elektrode durch Adsorption hemmt. Selektivitäten über 90 % mit CE s von 64.5 % für 1,2-Propandiol wurden mit erhöhten

Eduktkonzentrationen (1 mol/L) an Eisenelektroden in Phosphatpuffer in einem Batch-Setup erreicht.

Bei elektrochemischen Reaktionen mit mehreren möglichen Produkten kann nicht durch Messung des Stromflusses zwischen gewünschten Reaktionen (wie die elektrokatalytische Hydrodesoxygenierung von Acetol) und unerwünschten Nebenreaktionen (wie die HER) unterschieden werden. Für eine Bestimmung der Reaktionsrate der gewünschten Reaktion wurden die Reaktionsraten für die Elektrokonversion von Acetol für die verschiedenen Elektrodenmaterialien und Elektrolytzusammensetzungen direkt aus HPLC-Analysen des jeweiligen Reduktionsproduktes [1,2-Propandiol (Abbildung 4-6A) und Aceton (Abbildung 4-6B)] ermittelt.

Abbildung 4-6A zeigt mit 782 mmol/h m^2 für die 1,2-Propandiolbildung an der Eisenelektrode in Chloridlösung die höchste Reaktionsrate. Obwohl an Kupfer für die jeweilige Acetolkonzentration die höchste CE erreicht wird, ist die 1,2-Propandiol-Bildungsrate mit 616 mmol/h m^2 niedriger als an der Eisenelektrode. Neben der höheren Reduktionsrate erlauben Eisenelektroden (in chlorid- und phosphathaltigen Medien) eine fast ausschließliche 1,2-Propandiolbildung, während an Kupfer in Chloridlösung große Mengen Aceton hergestellt werden. Mit einer Bildungsrate von 328 mmol/h m^2 ist dies die höchste Acetonbildungsrate aller getesteten Metalle. An Bleielektroden ist die Rate mit 208 mmol/h m^2 zwar erheblich niedriger, jedoch kann Aceton hier mit erhöhter Selektivität hergestellt werden.

A



B

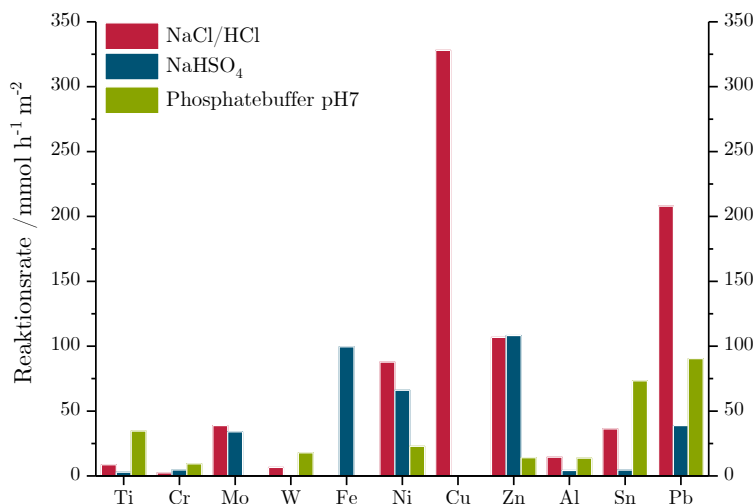


Abbildung 4-6: Reaktionsraten der elektrochemischen Bildung von A: 1,2-Propandiol und B: Aceton aus Acetol als Funktion des verwendeten Elektrodenmaterials und der Elektrolytzusammensetzung. Die elektrochemische Reduktion wurde bei -1.8 V gegen Ag / AgCl sat. KCl durchgeführt.

Eine höhere Eduktkonzentration führt, wie bei der *CE*, auch zur Erhöhung der Reaktionsrate. Außerdem kann eine Veränderung der Massentransferregime (z.B. durch 3D-Durchfluss Elektroden) ebenfalls zu einer Steigerung der Reaktionsrate führen. Eine Steigerung der Eduktkonzentration auf 0.5 mol/L ermöglicht an Eisenelektroden in Chloridlösung eine Erhöhung der Reaktionsrate (782 auf 2248.1 mmol/h m²) von 1,2-Propandiol. Eine weitere Erhöhung

der Eduktkonzentration führt zu einer verminderten Leitfähigkeit der Elektrolytlösung und damit zu einer Abnahme der Reaktionsrate. Trotzdem wurde unter diesen Bedingungen eine *CE* von 94.6 % erreicht (1 mol/L Acetol, Eisenelektrode in Phosphatelektrolyt; 2 h Reaktionszeit).

1-Propanol wurde dagegen mittels HPLC nur in Spuren nachgewiesen. Es scheint, dass die Hydroxylgruppe in α -Hydroxyketonen (wie Acetol) immer an Elektroden, die normalerweise die Ketogruppe reduzieren würden, bevorzugt umgesetzt werden. Dieses bemerkenswerte Verhalten wurde von Kwon et al. beschrieben.³⁵ Die Reduktion führt also nicht zu 1-Propanol, sondern zu Aceton. Spuren Mengen von 1-Propanol werden höchstwahrscheinlich durch die Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung⁶² (LdB- AvE, Abbildung 4-7) von Acetol zu 2-Hydroxypropanal ermöglicht.

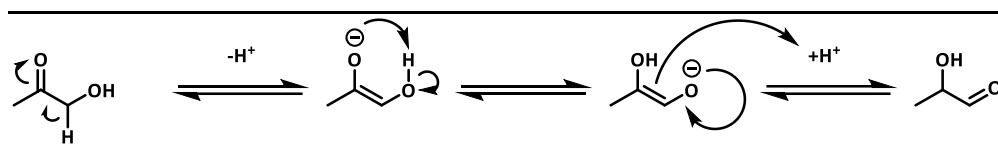


Abbildung 4-7: Mechanismus der Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung.

Die LdB-AvE ist eine Gleichgewichtsreaktion, die stark auf der Acetolseite liegt. Durch den Wechsel der Positionen der Hydroxyl- und Ketogruppe zu 2-Hydroxypropanal können Materialien wie Zink und Blei die Hydroxylgruppe am zweiten C-Atom reduzieren, wodurch 1-Propanol entsteht.

Im Gegensatz zu 1-Propanol lässt sich 2-Propanol aus Acetol über Aceton elektrochemisch gewinnen. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Elektroden für die Desoxygenierung und Hydrierung muss eine sukzedane Reaktionsführung mit zwei unterschiedlichen Elektrodenmaterialien erfolgen. Zur elektrochemischen Desoxygenierung neigende Elektroden reduzieren das hergestellte Aceton weiter zu Propan, welches aufgrund des Zellaufbaus nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Bei Blei und Zink bricht die *WFR* ein (Blei/Phosphatpuffer stellt die einzige Ausnahme dar), was auf eine mögliche Produktion von Propan schließen lässt. Allerdings darf im Hinblick auf die *CE* nicht außer Acht gelassen werden, dass ein nicht unerheblicher Teil an Wasserstoff produziert wird. Dieser sorgt unter Umständen dafür, dass Teile der Edukte oder Produkte durch die Gasentstehung ausgetrieben werden. Eine adäquat abgedichtete Zelle kann in diesem Fall zu einer vollständigeren Analyse der Produkte führen und die Wiederfindungsrate verbessern.

Eine elektrokatalytische Hydrierung von Aceton kann mittels Elektroden/Elektrolytkombinationen erreicht werden, die ebenfalls dazu neigen, 1,2-Propandiol zu erzeugen. In Tabelle 4-1 sind die Ergebnisse der Versuche an Eisen, Molybdän, Blei und Zink dargestellt. Eisen und Molybdän zeigen mit hohen Selektivitäten und Umsätzen dementsprechend die besten Ergebnisse. Eine sinnvolle Herstellung von 2-Propanol aus Aceton könnte beispielsweise aus einer Durchflussreaktor-Kaskade bestehen, bei der zunächst Aceton an Kupfer oder Blei gewonnen wird, welches anschließend zu 2-Propanol im zweiten Reaktor umgesetzt wird.

Tabelle 4-1: 2 Herstellung von 2-Propanol aus einer 0.5 mol/L Acetonlösung bei verschiedenen Elektroden/Elektrolyt Kombinationen. Durchgeführt in einer geteilten Zelle mit 50 mL Volumen bei einem Potential von -1.8 V für 4 h.

Elektrode	Elektrolyt	Umsatz [%]	Selektivität [%]	CE [%]
Fe	NaCl	81.83	78.51	15.32
Fe	Na ₂ SO ₄	40.85	80.27	9.36
Fe	NaHSO ₄	23.65	35.51	1.16
Fe	NaCl/HCl	80.97	86.66	26.38
Mo	NaCl	6.24	26.52	0.89
Mo	Na ₂ SO ₄	42.80	74.95	12.94
Mo	NaHSO ₄	24.89	29.00	0.93
Mo	NaCl/HCl	67.29	74.53	19.37
Pb	Na ₂ SO ₄	35.70	2.37	0.99
Pb	NaHSO ₄	4.16	24.43	1.57
Pb	NaCl	10.57	6.61	0.77
Zn	NaCl/HCl	6.33	0.00	0.00
Zn	NaHSO ₄	18.65	1.26	0.06
Zn	Na ₂ SO ₄	34.61	0.59	0.39

Blei und Zink zeigen sehr schlechte Ergebnisse bezogen auf die 2-Propanolherstellung. Auffällig sind die teilweise hohen Umsätze (30 %) gepaart mit schlechten *CEs*. Außerdem liegen die *WFR* nur bei Blei und Zink bei 65 %. Da Blei und Zink sehr hohe Überspannungen gegenüber der Wasserstoffentstehung aufweisen, liegt hier die Vermutung nahe, dass große Teile des Acetons zu undetektiertem Propan umgewandelt wurden.

4.1.2 Reaktionsuntersuchungen im Flow-Reaktor

Teile der Ergebnisse dieses Kapitels entstanden im Verlauf des Forschungspraktikums von Sabine Ernst.

Elektrochemische Reaktionen sind durch ihren heterogenen Reaktionscharakter dafür prädestiniert, kontinuierlich betrieben zu werden. Experimente einer kontinuierlich betriebenen Durchflusszelle wurden an der bereits aus Kapitel 4.1.1 bekannten Reduktionsreaktion ausgeführt, um eventuelle Komplikationen durch unbekannte Reaktionen zu vermeiden.

Ziele der Untersuchungen sind in erster Linie die Optimierung bezüglich der Selektivität und der CE der Reaktion im kontinuierlichen Betrieb durch die Untersuchung potenzialabhängiger Reaktionsveränderungen. Da sich in Durchflusszellen stationäre Bedingungen in Abhängigkeit der Flussrate einstellen, können Reaktionen bei unterschiedlichen Potentialen schnell analysiert werden, um einen Überblick über die Potentialabhängigkeit des Reaktionsverhaltens zu erhalten.

Die in Kapitel 4.1.1 verwendeten Elektrolytlösungen (Phosphatpuffer (pH 7), NaCl + HCl (pH 2) und NaHSO₄ pH (1.2)) wurden auch in den Durchflussuntersuchungen benutzt. Die Elektrodenauswahl beschränkt sich in dieser Versuchsreihe allerdings auf die drei Materialien mit den interessantesten Ergebnissen bezüglich Selektivität, CE und Reaktionsrate: Eisen, Blei und Kupfer.

Voruntersuchungen ergaben, dass bei einer Flussrate von 2 ml/min bei der Reaktion von Acetol an Eisen in einem Phosphatpuffer mit ungefähr 10 % Umsatz zu rechnen ist, was ausreichend für eine quantitative Analyse der Ergebnisse ist. Nach einer Veränderung des Potentials wurde dem System jeweils 30 min Zeit gegeben, um wieder einen stationären Zustand zu erreichen. Auf diese Weise können starke Schwankungen der Edukt- und Produktkonzentrationen im Volumenstrom minimiert werden.

Eisen

Die erste Potentialreihe der Eisenelektrode in den drei verschiedenen Elektrolyten ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Je nach Elektrolytlösung ist nur ein bestimmter Potentialbereich zugänglich. Das Anfangspotential entspricht einem Potential, bei dem mindestens eine Stromdichte von 3 mA/cm² erreicht

wird, um quantitativ analysierbare Produktmengen erhalten zu können. Das Endpotential wird durch eine sehr große Stromdichte ($>45 \text{ mA/cm}^2$) und teilweise große Mengen an entstehendem Wasserstoff bestimmt.

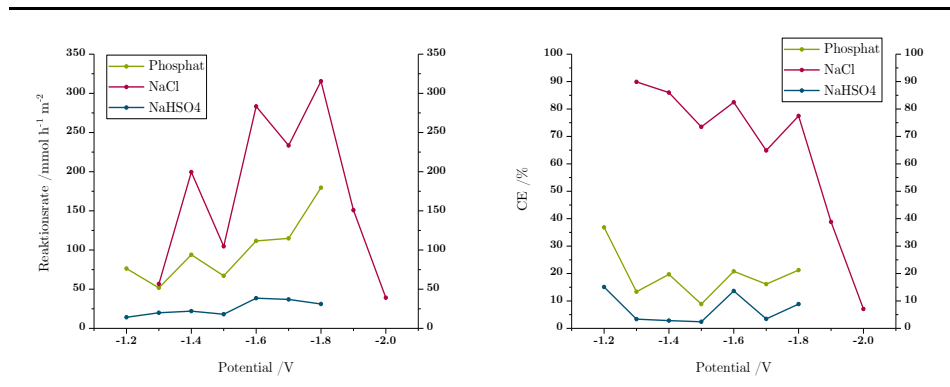


Abbildung 4-8: Ergebnisse der Auswertung von Reaktionsrate und *CE* der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Eisenelektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.

Auffällig in der Abbildung ist, obwohl eine höhere Stromdichte vorliegt, der starke Abfall von *CE* und Reaktionsrate bei Potentialen unter -1.8 V. Hier kann beobachtet werden, wie sich die Selektivität der Reaktion hin zur Wasserzerersetzung verschiebt, weshalb die Reaktionsrate zusammen mit der *CE* einbricht. Im Potentialbereich von -1.2 V bis -1.8 V kann eine Steigerung der Reaktionsrate trotz fallender *CE* beobachtet werden, was darauf zurückzuführen ist, dass der prozentuale Anstieg der Stromdichte größer ist als der Abfall der *CE*.

Die in Kapitel 2.3.4 angesprochene Ausnahme der Proportionalität von Reaktionsrate und Stromdichte in wässrigen Systemen aufgrund der konkurrierenden Wasserzerersetzung ist hier experimentell bewiesen. Um die Reaktion besser evaluieren zu können sind die Stromdichte und die Selektivität in Abbildung 4-9 dargestellt.

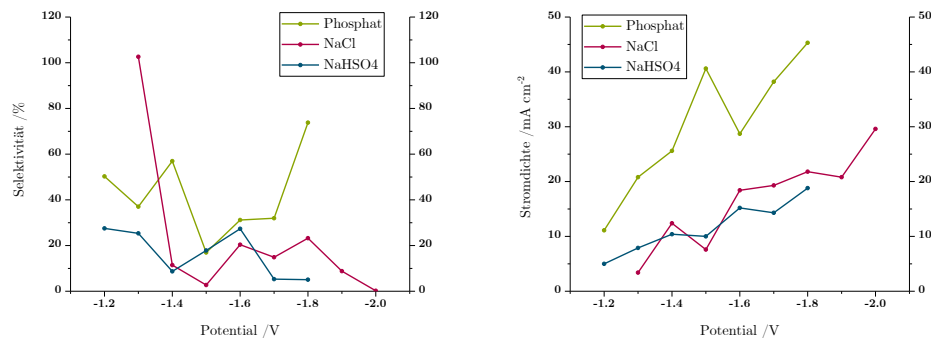


Abbildung 4-9: Ergebnisse der Auswertung von Selektivität und Stromdichte der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Eiselektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.

Die Ergebnisse der Selektivität ergeben ein schwer einzuschätzendes Bild ab. Während die Selektivität in Phosphatpuffer mit negativerem Potential zunimmt, ist im Chloridelektrolyten ein Abwärtstrend zu erkennen. Die Selektivität für den Sulfatelektrolyten zeigt keine Abweichung und hält sich konstant im Bereich unter 30 %.

Die Stromdichte zeigt einen annähernd linearen Verlauf auf, wobei es auch zu kleineren Einbrüchen kommt. Dies liegt in der Reaktorkonstruktion, bei der es durch Wasserstoffentwicklung zur Gasbildung kommt, welches bei niedrigen Flussraten nur langsam abtransportiert wird. Dadurch kommt es zu einem erhöhten Innendruck innerhalb des Reaktors.

Anhand der Graphen lassen sich für die jeweilige Elektrolytzusammensetzung unterschiedliche Potentiale ableiten, unter denen die Reaktion optimal verläuft. Der Phosphatpuffer und die Chloridlösung zeigen ein ähnliches Verhalten auf, bei dem im Potentialbereich von -1.2 V bis -1.4 V die Reaktion sehr selektiv ist und mit guter *CE* abläuft. Die Reaktionsrate dagegen ist insgesamt gering aufgrund des niedrig angelegten Potentials und der damit verbundenen niedrigen Stromdichte. Die Selektivität und Reaktionsrate verschlechtern sich stark bei -1.5 V und verbessern sich stetig mit steigendem Potential bis zu -1.8 V, wonach die Reaktionswerte erneut einbrechen.

Kupfer

In der Literatur findet sich für andere Reaktionen eine Veränderung des Reaktionsverhaltens bei unterschiedlichen Potentialen verschiedener Elektroden

Resultate

und Elektrolyte.^{35,63,64} Bei Verwendung einer Kupferelektrode wird dieses Verhalten noch ausgeprägter dargestellt (vgl. Abbildung 4-10).

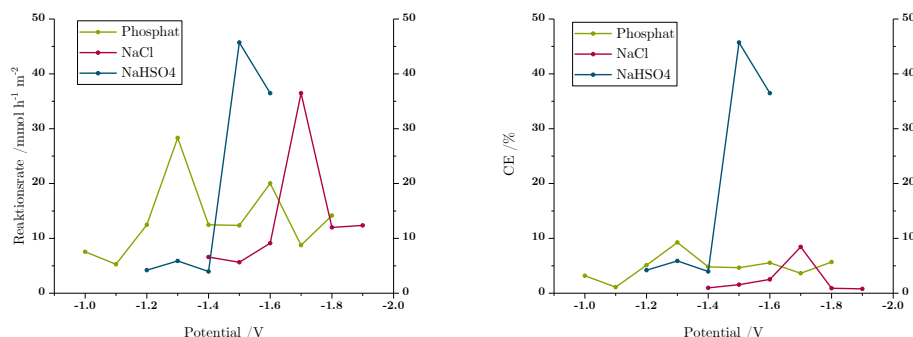


Abbildung 4-10: Ergebnisse der Auswertung von Reaktionsrate und *CE* der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Kupferelektrode in der Durchflussszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.

Während an einer Eisenelektrode nur eine Verschlechterung im Reaktionsverhalten im Bereich -1.4 V bis -1.6 V zu sehen ist, kann an der Kupferelektrode eher das Gegenteil beobachtet werden. Bei dem Wechsel des Potentials von -1.4 V zu -1.5 V in Natriumhydrogenphosphat nimmt die Reaktionsrate beispielsweise um 1154% zu, was in weniger ausgeprägter Form ebenfalls in den anderen Elektrolytlösungen zu beobachten ist (NaCl/HCl: -1.6 V \rightarrow -1.7 V, 400 %; Phosphatpuffer: -1.2 V \rightarrow -1.3 V, 227 %). Beim Vergleich der Verläufe der *CE*, Selektivität und Stromdichte (vgl. Abbildung 4-11) kann festgestellt werden, dass sich die Reaktionen bei den genannten Potentialen zwar in allen Bereichen verbessern, wobei ein Merkmal besonders heraussticht.

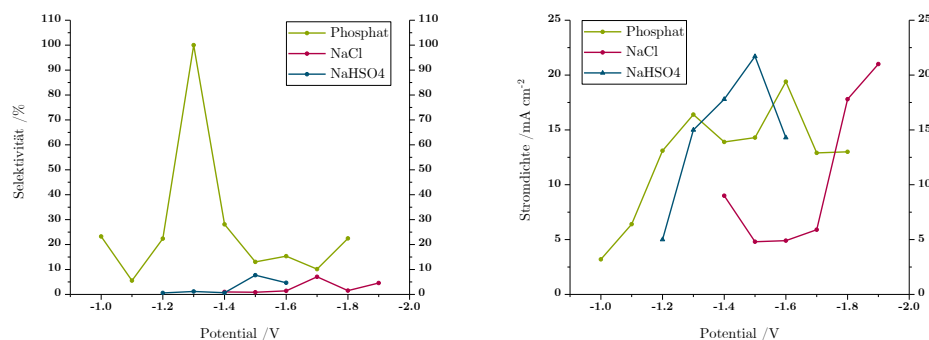


Abbildung 4-11: Ergebnisse der Auswertung von Selektivität und Stromdichte der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Kupferelektrode in der Durchflussszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.

In Sulfatelektrolyten kann ein rapider Anstieg der *CE* bei einem Potential von -1.5 V beobachtet werden, weshalb die Reaktionsrate maßgeblich gestiegen ist. Auch bei der Selektivität und der Stromdichte können Maxima bei diesem Potential beobachtet werden, diese sind jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der *CE*.

Die Reaktion in Phosphatpuffer zeigt, im Gegensatz zur Sulfatlösung, einen ausgeprägten Peak bei der Selektivität bei einem Potential von -1.3 V auf 100 % und ist in dieser Hinsicht optimal, während in Chloridelektrolyten die Stromdichte erst ab -1.8 V in konkurrenzfähige Höhen steigt.

Insgesamt verbleibt jede Elektrolytzusammensetzung an der Kupferelektrode unterhalb der Ergebnisse der Eiselektrode mit Reaktionsraten von unter 50 mmol/hm². Dieses Ergebnis ist durchaus unerwartet angesichts der Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1.

Blei

Als beispielhafter Teil einer Reaktorkaskade zu 2-Propanol, wie bereits in Kapitel 4.1.1 erwähnt, soll auch die Reaktion von Acetol zu Aceton untersucht werden. In Abbildung 4-12 sind die Ergebnisse von Blei bei der Acetonherstellung dargestellt.

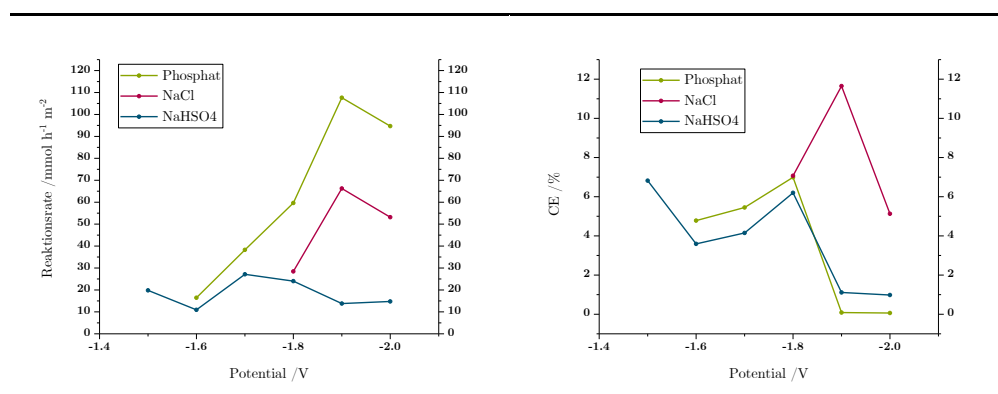


Abbildung 4-12: Ergebnisse der Auswertung von Reaktionsrate und *CE* der Reaktion von 0.1 M Acetol zu Aceton an einer Bleielektrode in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.

Die Reaktionsraten der Acetonbildung sind, wie aus den Batch-Untersuchungen zu erwarten ist, generell geringer als die der 1,2-Propandiolbildung (vgl. Kapitel 4.1.1). Der Elektronenbedarf für die Reduktion liegt in beiden Fällen bei zwei Elektronen, was daher kein limitierender Faktor für die Reaktionsrate sein

kann. Elektroden mit hohen Überspannungen für die Wasserzersetzung wie Blei neigen zu niedrigeren Stromdichten bei gleichem Potential, wodurch höhere Reaktionsraten erschwert werden.

Wie auch in den Batch-Untersuchungen zeigen Sulfatlösungen die niedrigsten Reaktionsraten im Vergleich zu den anderen Elektrolyten. Hingegen übersteigt die Reaktionsrate in Phosphatpuffer die in Chloridlösungen, was genau dem Gegenteil entspricht.

Bei Betrachtung der Selektivität und Stromdichte in Abbildung 4-13 erzielt der Phosphatpuffer durchgehend bessere Ergebnisse und liegt, selbst bei der *CE*, nur wenig hinter dem Chloridelektrolyten zurück. In den Batch-Untersuchungen war der Unterschied der *CE* deutlich größer, wodurch sich auch die Reaktionsraten stärker unterschieden haben.

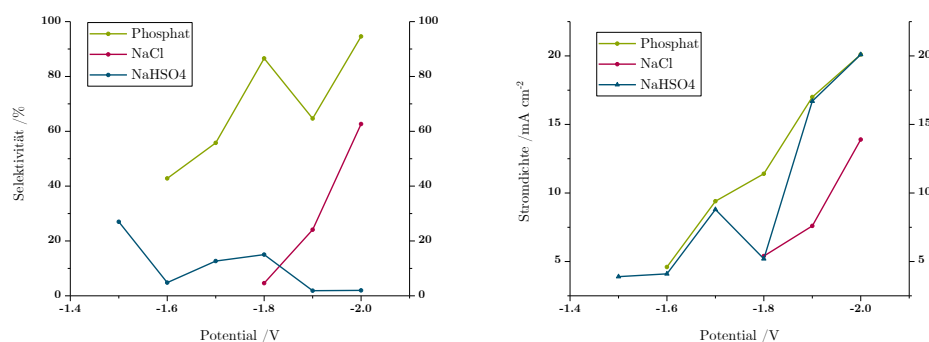


Abbildung 4-13: Ergebnisse der Auswertung von Selektivität und Stromdichte der Reaktion von 0.1 M Acetol zu 1,2-Propanol an einer Bleielektrode in der Durchflussszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min.

Im Vergleich zu den anderen Elektroden ist der langsame Anstieg der Stromdichte auffällig. Bei Potentialen positiver als -1.6 V erzeugt kein Elektrolyt an Blei Stromdichten, die für einen kontinuierlichen Betrieb als sinnvoll zu erachten sind. Erst bei Potentialen unterhalb von -1.8 V, werden Stromdichten über 10 mA/cm² erreicht. In Anbetracht der Selektivitäten, die bei niedrigeren Potentialen zunehmen, wird trotz sinkender *CEs* eine bessere Reaktionsrate erzielt. Zwar erscheint bei einer Eduktkonzentrationen von 0.1 mol/L und einem Potential von -1.9 V die Reaktion optimal, jedoch könnte eine weitere Steigerung der Eduktkonzentration zu einer höheren *CE* und zu erhöhten Reaktionsraten führen.

Galvanostatische Messung

In Kapitel 4.1.1 wurden vereinzelt Batch-Versuche mit erhöhten Eduktkonzentrationen durchgeführt, um den Einfluss auf die CE zu beobachten. Da die Verwendung einer kontinuierlichen Betriebsweise industriell üblich ist, sollen auch die Reaktionsbedingungen in diese Richtung angepasst werden. Die Verwendung einer chronoamperometrischen Messung mit einem Drei-Elektrodenaufbau ist dabei unüblich und wird durch eine galvanostatische Betriebsweise mit nur zwei Elektroden ersetzt. Prinzipiell gibt es zwei Ziele bei der Versuchsoptimierung, die dem Ziel der Wirtschaftlichkeit untergeordnet sind: Eine Maximierung der Produktionsrate und die Minimierung des Energieeinsatzes. Der Energieeinsatz wird durch den Zellinnenwiderstand und die reaktionsspezifischen und potentialabhängigen Überspannungen beeinflusst. Die verwendete Zelle weist, verglichen mit einer industriellen Zelle, einen deutlich höheren Zellinnenwiderstand auf. Für effektive Maßnahmen zur Senkung des Zellinnenwiderstandes muss eine neue elektrochemische Zelle entwickelt werden. Diese Aufgabe liegt jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit. Aus diesem Grund wurde versucht, die Produktionsrate zu maximieren.

Entsprechend der Ergebnisse wurde für eine Versuchsreihe Eisen als Elektrodenmaterial in Phosphatpuffer gewählt. Die Eduktkonzentrationen wurden innerhalb der Versuchsreihe variiert. Ziel war es, die CE durch eine Konzentrationserhöhung zu verbessern. In Abbildung 4-14 sind die Reaktionsraten und die CE der Versuchsreihe mit unterschiedlichen Eduktkonzentrationen abgebildet.

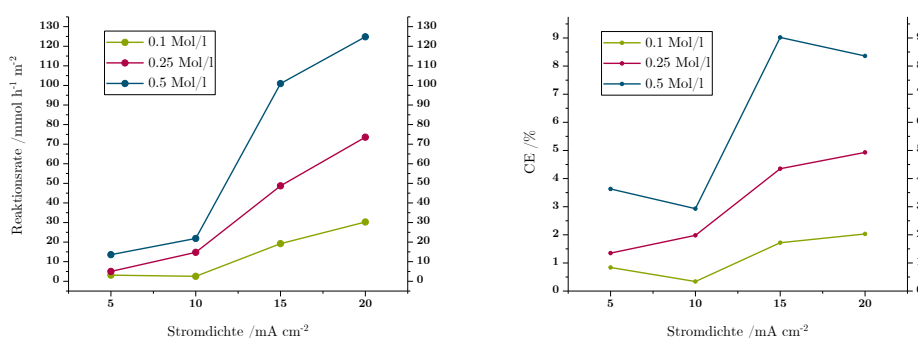


Abbildung 4-14: Ergebnisse der Auswertung von Reaktionsrate und CE der Reaktion verschiedener Konzentrationen Acetol zu 1,2-Propanol an einer Eisenelektrode in Phosphatpuffer in der Durchflusszelle bei RT und einer Flussrate von 2 ml/min unter galvanostatischen Bedingungen.

Eine Erhöhung der Konzentration führte zu den erwarteten Ergebnissen: Jede Erhöhung der Startkonzentration führte zu einer gesteigerten *CE* und zu einer Erhöhung der Reaktionsrate. Dennoch führte der Wechsel zur galvanostatischen Betriebsweise mit erhöhten Konzentrationen zu keiner höheren Reaktionsrate als die bereits ausgeführten Experimente. Werden die Werte aus Abbildung 4-15 hinzugezogen, lassen sich genauere Aussagen treffen.

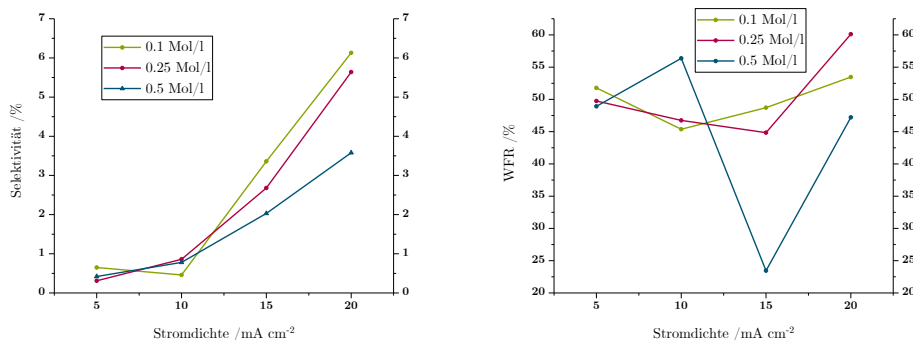


Abbildung 4-15: Ergebnisse der Auswertung von Selektivität und *WFR* der Reaktion verschiedener Konzentrationen Acetol zu 1,2-Propanol an einer Eisenelektrode in Phosphatpuffer in der Durchflusszelle bei RT, ATM und einer Flussrate von 2 ml/min unter galvanostatischen Bedingungen.

Verglichen mit den chronoamperometrischen Versuchen ist die Gesamtleistung der Reaktion beim Wechsel zur galvanostatischen Betriebsweise bei gleicher Eduktkonzentration in jedem Aspekt schlechter geworden. Eine weitere Steigerung der Eduktkonzentration kann dem nur bedingt entgegenwirken.³⁶

In Folge dessen muss der wesentliche Grund für diesen Einbruch der Reaktionsleistung an der Betriebsweise liegen. Während bei einer chronoamperometrischen Messung versucht wird, das vorgegebene Potential an der Elektrode konstant zu halten, wird durch die galvanostatische Betriebsweise ein konstanter Strom an der Elektrode forciert. Bei beiden Betriebsweisen ist mit einer Wasserzersetzung zu rechnen, die aufgrund der Charakteristik der Betriebsweisen unterschiedliche Konsequenzen für das System hat. Zunächst kommt es durch die Wasserzersetzung zur Gasbildung, welches adsorbiert an der Elektrodenoberfläche vorliegt. Aufgrund der geschlossenen Zellbauweise mit kleinem Volumen, gepaart mit der hohen Oberflächenspannung von Wasser, kommt es zum Zusammenschluss der adsorbierten Gasblasen (Pfropfenbildung). Diese Pfropfen können ausschließlich mittels des Volumenstroms innerhalb des Reaktors fortbewegt werden, welcher von der vorgegebenen Flussrate der Pumpe bestimmt wird. Der langsame Abtransport der Pfropfen durch den Volumenstrom sorgt

für eine lange Verweilzeit der selbigen an der Elektrodenoberfläche. Das Resultat ist eine verminderte Reaktionsoberfläche an der entsprechenden Elektrode (vgl. Abbildung 4-16).

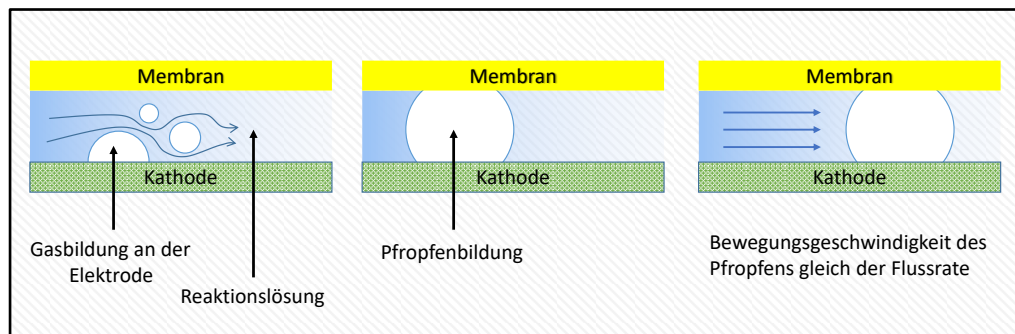


Abbildung 4-16: Darstellung der Pfropfenbildung in Folge einer Wasserzersetzung.⁶⁵

Chronoamperometrische Messungen reagieren auf eine verminderte Reaktionsoberfläche mit einem Stromabfall. Der kleiner werdende Strom reduziert eine weitere Wasserzersetzung, wodurch die Zersetzungsreaktion annähernd einen Gleichgewichtszustand erreicht.

Bei galvanostatischen Messungen wird bei einer verminderten Reaktionsoberfläche die Stromdichte erhöht, um den Strom konstant zu halten. Eine Erhöhung der Stromdichte wird vom Potentiostaten durch höher angelegte Potentiale realisiert, woraus eine Veränderung des Reaktionsverhaltens resultiert. Infolgedessen kommt es zu einer vermehrten Wasserzersetzung, sodass die Zersetzungsreaktion durch das veränderte Potential weiter verstärkt wird.

Indizien dafür sind die Werte der CE und auch die der WFR . In Folge der vermehrten Wasserzersetzung sind Teile der Elektrodenoberfläche für die Eduktumsetzung nicht mehr zugänglich.

Die Anpassung einer Reaktion an den kontinuierlichen Betrieb lässt sich prinzipiell gut aus den Batch-Untersuchungen ableiten. Die Ergebnisse spiegeln zum großen Teil auch die Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1 wider. Dennoch kann anhand der gemessenen Potentialfenster bereits die Aussage getroffen werden, dass jede Elektroden/Elektrolytkombination eigene optimale Betriebspunkte besitzt.

Die Probleme der galvanostatischen Betriebsweise können durch die Verwendung einer potentiostatischen Betriebsweise umgangen werden. In einem industriellen elektrochemischen Reaktor sollte mit einem Zwei-Elektroden Setup

die Zellspannung als konstanter Parameter gewählt werden. Eine andere Alternative wäre eine offene Reaktorbauweise wie ein Rührkesselreaktor mit Zu- und Ablauf, bei dem das entstehende Gas nach oben austreiben kann. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Anpassung der Volumenströme, um in turbulente Regime zu gelangen. Da die Strömung mit einer Reynoldszahl von <1 laminar war, könnte dies ebenfalls helfen, die entstehenden Gase zu abtransportieren.

4.2 Oxidationsreaktionen

Oxidationsreaktionen finden in einer Elektrolysezelle an der Anode statt und stellen somit die Gegenreaktion zur kathodischen Reduktion dar. Da durch Oxidationen Elektronen aus dem System entnommen werden, sind nur gezielte Umwandlungen funktioneller Gruppen oder kinetisch ungehemmte Reaktionen sinnvoll, um die Kathodenreaktion nicht zu limitieren.

4.2.1 Kolbe-Kettenverlängerung

Teile der Ergebnisse dieses Kapitels entstanden im Verlauf der Masterarbeit von Marco Börner.

Neben einfachen Reduktionsreaktionen und Oxidationsreaktionen können Übergangszustände in elektrochemischen Reaktionen dazu genutzt werden, C-C-Kupplungen zu ermöglichen. Die in Kapitel 2.2.5 beschriebene Kolbe-Elektrolyse ist einer der ältesten elektrochemischen Reaktionen und aufgrund der speziellen Reaktionsweise heute noch von Bedeutung. In Abbildung 4-17 ist ein aktuelles Beispiel einer Anwendung der Kolbe-Elektrolyse von Valeriansäure dargestellt.⁴⁰

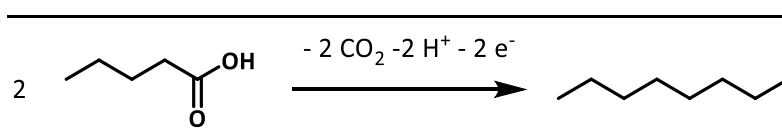


Abbildung 4-17: Kolbe-Elektrolyse von Valeriansäure.

Diese Reaktion wurde mit dem Ziel durchgeführt, Valeriansäure zu einem Kraftstoff umzuformen. Insgesamt wird dabei ein Energieverlust in Kauf genommen, da Valeriansäure einen unteren Heizwert von 2765 kJ/mol besitzt, während n-Oktan bei 5471 kJ/mol liegt. Da für die Synthese von n-Oktan zwei Moleküle Valeriansäure benötigt werden, ergibt sich ein Verlust von 59 kJ/mol. Ein weiterer Nachteil aus atomökonomischer Sicht ist der Verlust der Säuregruppe durch Abspaltung derselbigen in Form von CO₂, welches gasförmig bei der Reaktion austritt. Aus ökologischer Sicht ist dies jedoch kein Nachteil, da das Grundgerüst des Moleküls biogener Natur ist und das Ziel die Totaloxidation durch Verbrennung, wodurch die CO₂-Bilanz weiterhin neutral ist.

Die positiven Aspekte der Reaktion überwiegen allerdings deutlich. Durch die Kolbe-Elektrolyse wird die Energiedichte erhöht. So steigt die Energiedichte

von 27.07 MJ/Kg auf 47.89 MJ/Kg, was nahe dem Maximalwert von 50 MJ/Kg (Methan) für einen Kohlenwasserstoff liegt. Dazu kommen die wesentlich besseren Verbrennungseigenschaften von n-Oktan im Vergleich zu Valeriansäure. Aufgrund der Säuregruppe in Valeriansäure und der damit verbundenen Polarität des Moleküls liegt der Dampfdruck sehr tief, wodurch Valeriansäure erst ab 87 °C entflammbar ist und damit ungeeignet für einen Verbrennungsmotor. Dem gegenüber besitzt n-Oktan einen Flammpunkt von 12 °C.

Aufgrund der begrenzten Auswahl an Naturstoffen, die für eine quantitativ ausreichende und preislich akzeptable Herstellung von Kraftstoffen in Frage kommen, sind energetisch effiziente Umformungen von Molekülen ein wichtiger Aspekt.

Neben Reaktionen wie der Kreuz-Kolbe-Kupplung, bei der zwei unterschiedliche Säuren als Edukt verwendet werden, soll die Möglichkeit einer mehrfachen Kolbe-Kupplung ausgelotet werden (vgl. Kapitel 2.2). Durch die Verwendung von Dicarbonsäuren als Kolbe-Edukte wird eine konsekutive Kolbe-Kupplung ermöglicht, die ohne Abbruchreaktion theoretisch eine Polymerisation darstellt. Mögliche Abbruchreaktionen wären zum einen der intramolekulare Ringschluss oder eine Disproportionierungsreaktion (vgl. Kapitel 2.2.5). Der Ringschluss wird laut Literatur nicht beobachtet.⁶⁶

In dieser Arbeit soll eine neue Alternative dargestellt werden: Die Kombination von Kreuz-Kolbe-Kupplung und Mehrfach-Kolbe-Elektrolyse mit Mono- und Dicarbonsäuren. Durch ein Gemisch von Mono- und Dicarbonsäuren stellt die intermolekulare Reaktion dieser beiden Spezies eine dritte Abbruchreaktion dar, da diese als Produkt nur noch eine Monosäure besitzen. In Abbildung 4-18 ist das Konzept der Kolbe-Kettenverlängerung in allgemein gültiger Form dargestellt.

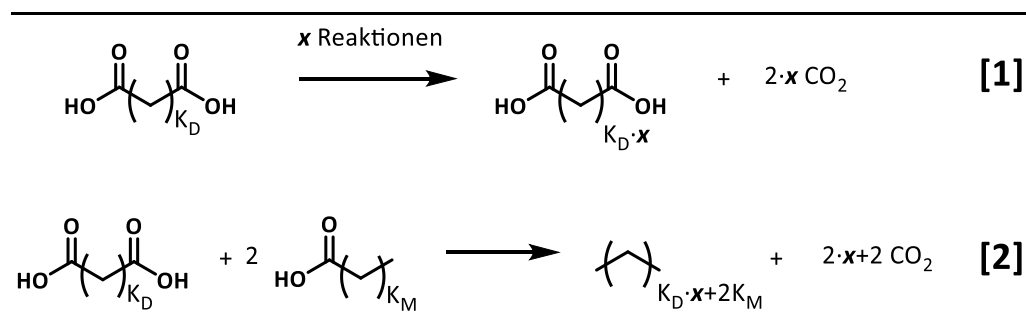


Abbildung 4-18: Allgemeine Beschreibung des Konzepts der Kolbe-Kettenverlängerung. 1) Kettenverlängerung durch Reaktion zweier Dicarbonsäuren. 2) Abbruchreaktion durch die Reaktion von zwei Monocarbonsäuren mit einer Dicarbonsäure.

Die Kettenlänge (K) ist dabei als Kohlenstoffkette ohne funktionelle Gruppen definiert. Die Kettenlängen der Monocarbonsäuren (K_M) und Dicarbonsäuren (K_D) werden durch den Index gekennzeichnet. Die Variable x beschreibt die Anzahl konsekutiver Kolbe-Kupplungen.

In Reaktionsgleichung 1 ist die Kettenverlängerung durch Dicarbonsäuren beschrieben, bei der die entstehende Dicarbonsäure eine Gesamtkettenlänge (inklusive der funktionellen Gruppen) von $(K_D \cdot x) + 2$ aufweist. Die Kettenlänge (K) des Produkts hängt daher von der Kettenlänge der eingesetzten Dicarbonsäure (K_D) und der Anzahl an eingegangenen Reaktionen (x) ab. Da ein Abbruch der Reaktion immer mit der Reaktion zweier Monocarbonsäuren verbunden ist (Reaktionsgleichung 2), besitzt das Produkt die doppelte Kettenlänge der Monosäure (K_M). Für alle entstandenen Moleküle entsteht dabei pro Mol Produkt $2x + 2$ Mol CO_2 . In Tabelle 4-2 sind die relevanten Carbonsäuren mit ihren K_D - und K_M -Werten notiert.

Tabelle 4-2: Beispielhafte Mono- und Dicarbonsäuren mit entsprechenden Kettenlängen.

Dicarbonsäuren	K_D	Monocarbonsäuren	K_M
Malonsäure	1	Essigsäure	1
Bernsteinsäure	2	Propansäure	2
Glutarsäure	3	Butansäure	3
Adipinsäure	4	Valeriansäure	4

Auf dieser Basis ist es möglich, Kombinationen an Reaktanten auszuwählen, um bestimmte Endprodukte zu erhalten. Da Malonsäure lediglich ein weiteres Kohlenstoffatom unter Verlust von zwei Molekülen CO_2 zur Kettenlänge beiträgt, sollen nur die Dicarbonsäuren mit K_D -Werten zwischen 2 und 4 betrachtet werden: Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure. Diese Säuren sind in natürlichen Quellen auffindbar und sind dadurch sehr gut mit dem Gedanken des Biokraftstoffs vereinbar. Aus diesem Grund wird Valeriansäure als Monocarbonsäure für die Experimente ausgesucht, da diese aus Zuckern über Lävulinsäure herstellbar ist. Säuren mit höheren K_D - und K_M -Werten würden schnell zu sehr großen Kettenlängen führen, wodurch mit Feststoffen als Produkt zu rechnen ist.

Die Kolbe-Elektrolyse kann in verschiedenen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen oder einem Gemisch dieser beiden durchgeführt werden. Beide Lösungsmittel haben dabei Vor- und Nachteile. Durch die starke Polarität von Wasser ist es möglich, große Mengen Elektrolyte zu lösen, wodurch die Leitfähigkeit der Lösung die anderer Lösungsmittel übersteigt.

Die Löslichkeit polarer Verbindungen in Wasser ist hervorragend, wodurch hochkonzentrierte Eduktlösungen verwendet werden können. Andererseits ist Wasser jedoch kein elektrochemisch stabiles Molekül und wird bereits bei geringen Elektrodenpotentialen zersetzt. Die Wasserzersetzung hinterlässt Protonen und Hydroxidionen in Elektrodennähe: Zwei potentielle Reaktionspartner. Die bei der Kolbe-Elektrolyse entstehenden Carbonylradikale können mithilfe der Hydroxidionen leicht zu Alkoholen umgesetzt werden. Diese können wiederum Ausgangsmolekül einer erneuten Oxidation zu Carbonsäuren sein. Daraus ergibt sich ein fortwährender Zyklus, der in der Totaloxidation des Moleküls endet und damit zum vollständigen Verlust dessen führt (siehe Abbildung 4-19). Wegen der kurzen Halbwertszeit der Radikale müssen die Reaktionsbedingungen in wässrigen Lösungen die Kolbe-Elektrolyse favorisieren. Dies kann zum Beispiel durch hohe Eduktkonzentrationen erreicht werden.

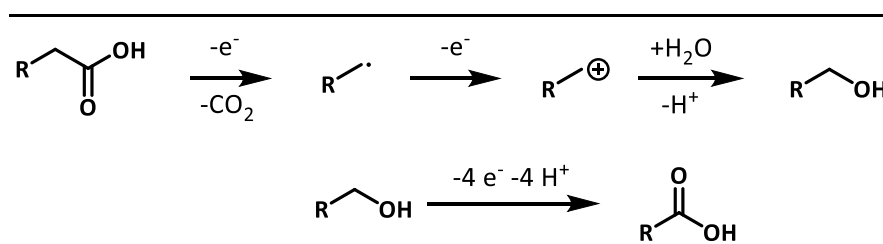


Abbildung 4-19: Non-Kolbe-Reaktion in Gegenwart von Hydroxidionen mit anschließender Oxidation der Alkoholgruppe.

Alkohole wie Methanol sind elektrochemisch stabiler als Wasser. Eine elektrochemische Reduktion zu Methan ist laut Literatur nicht bekannt und eine Oxidation der Hydroxygruppen benötigt an den meisten Elektroden sehr hohe Potentiale. Alkohole sind dagegen chemisch aktiv und können säure- oder basenkatalysiert mit anderen organischen Spezies innerhalb der Reaktionslösung reagieren. Außerdem ist die Leitfähigkeit von Alkohollösungen meist geringer als die von wässrigen Lösungen, wodurch der Systemwiderstand deutlich ansteigt und die Reaktion zunehmend ineffizient wird.

Die Auswahl der Elektroden für die Kolbe-Elektrolyse ist, bedingt durch die benötigten hohen Potentiale, auf Platin als Elektrodenmaterial limitiert. Neben Platin gibt es wenige Materialien, die nicht unter Korrosion bei Potentialen über 2 V leiden würden (Graphit, BDD, DSA, PbO). Aus der Literatur ist jedoch bereits bekannt, dass diese nicht die gewünschten Kolbe-Produkte liefern.⁴⁵

Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure weisen ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten in Wasser auf. Während Bernsteinsäure und Adipinsäure nur schlecht bei Raumtemperatur zu lösen sind (58 g L^{-1} und 15 g L^{-1}), löst sich Glutarsäure mit 640 g L^{-1} relativ gut in Wasser.⁶⁷ Die Zugabe alkalischer Elektrolyte erhöht zwar die Löslichkeit der Dicarbonsäuren, jedoch ist der Effekt für Adipinsäure aufgrund der bereits langen Kettenlänge gering. Eine hohe Löslichkeit des Edukts ist vor allem bei der Kolbe-Elektrolyse wichtig, da die C-C Kupplung als nicht elektrochemischer Reaktionsschritt von der Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens zweier Carbonylradikale abhängt. Hohe Stromdichten gepaart mit hohen Eduktkonzentrationen sind daher für die Entstehung möglichst vieler Carbonylradikale essentiell.

Erste Versuche der Elektrolyse von Dicarbonsäuren in wässrigen Systemen waren nicht zielführend, da entweder, wie im Fall von Bernsteinsäure, kein Umsatz erzielt worden ist oder im Falle von Glutar- und Adipinsäure nur Abbauprodukte detektiert werden konnten. Aus Kapitel 4.1.1 ist bereits der Einfluss funktioneller Gruppen aufeinander bekannt. Die Vermutung, dass die Nähe der Carbonsäuregruppen der Bernsteinsäure sich auf die Reaktivität auswirken könnte, wurde bestätigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Kettenabzweigung in α -Stellung die Kolbe-Kupplung verhindert, solange es sich dabei nicht um eine Trifluormethylgruppe handelt und das non-Kolbe-Produkt bevorzugt wird.³² Da die Reaktion anderer kurzer Carbonsäuren wie Essigsäure funktioniert,⁶⁸ bleibt nur der Einfluss der zweiten Carbonsäure als reaktionshemmender Faktor.

Die Abbauprodukte von Glutarsäure und Adipinsäure sind auf die Mechanismen aus Abbildung 4-19 zurückzuführen. Die geringen Eduktkonzentrationen haben zu einer nicht ausreichenden Ausbeute an Carbonylradikalen geführt, sodass es zu keinen Kupplungsreaktionen kommen konnte und non-Kolbe-Reaktionen die Folge waren. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, wodurch Eduktkonzentrationen von 0.5 mol/L möglich waren, führte dennoch zum non-Kolbe-Produkt, weshalb Wasser als Lösemittel vermieden wurde.

Da aus einer Arbeit von Gozlan et. al bekannt ist, dass Methanol für diese Reaktion geeignet ist, wird dieses als Lösungsmittel verwendet.^{46,69} Aufgrund der schlechteren Leitfähigkeit und der nicht gravierend besseren Löslichkeit der Edukte wurde eine erhöhte Temperatur von 50 °C gewählt und eine Stromstärke von 0.5 A, um die Zellspannungen unter 40 V zu halten. Unter diesen Bedingungen läuft die Kolbe-Elektrolyse effizient und schnell ab. Es kommt zur Bildung von Polymeren, die nicht leitfähig sind. Aus diesem Grund wird die Elektrodenoberfläche innerhalb weniger Minuten vollständig benetzt und es kommt zum Erliegen der Reaktion.

Da die Polymerisation der Dicarbonsäure aus der Literatur nachgestellt werden konnte, sollte folgend Valeriansäure als polymerisationshemmende Monosäure hinzugefügt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeiten von Bernsteinsäure und Adipinsäure in Methanol, die in Verbindung mit Valeriansäure und dem Elektrolyten weiter verschlechtert werden, konnte nur Glutarsäure für Kreuz-Kupplungsversuche verwendet werden. Durch die Wahl des Elektrolyten verändert sich das Löslichkeitsverhalten der Reaktanden: Wird Kaliumcarbonat statt Natriumhydroxid verwendet, lösen sich die Edukte schneller und in größeren Mengen.

Insgesamt wurden 48 mmol Stoffmenge verschiedener Verhältnisse von Mono- und Dicarbonsäuren zu einer 50 mmol/L Kaliumcarbonatlösung bei 50 °C hinzugefügt. Getestet wurden folgende Verhältnisse von Glutarsäure zu Valeriansäure: 1:2, 1:5, 1:8, 1:9, 1:11. Valeriansäure wurde in allen Experimenten im Überschuss verwendet, jedoch sind Verhältnisse von 1:2 und 1:5 nicht ausreichend, um die Polymerisation der Dicarbonsäure einzudämmen. Innerhalb weniger Minuten kommt es auch hier zum Erliegen der Reaktion.

Ab einem Verhältnis von 1:8 konnte eine Reaktionszeit von 3 Stunden erreicht werden. Die Produkte der Kettenverlängerung sind, mit Kettenlängen von 8 C-Atomen und mehr, in Methanol unlöslich und bilden eine zweite Phase. Die zweite Phase ist ideal für eine einfache Produktseparation. Die prozentuale Verteilung der Produkte ist in Abbildung 4-20 dargestellt.

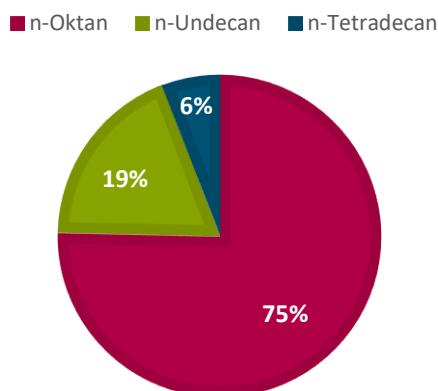


Abbildung 4-20: Produktverteilung der Kolbe-Kettenverlängerung.

In allen Experimenten konnte bis auf weniger als 1 % Abweichung exakt die angegebene Verteilung beobachtet werden. Daraus ergibt sich, dass der größte Anteil der Reaktionsprodukte der einfachen Kolbe-Elektrolyse entstammt, was bei einem derartigen Überschuss an Valeriansäure zu erwarten ist. Die restlichen 25 % Stoffmenge verteilen sich auf die Kolbe-Kettenverlängerung, von denen n-Undecan ($x = 1$) ungefähr 75 % und n-Tetradecan ($x = 2$) 25 % einnimmt. Produkte wie n-Heptadecan ($x = 3$) konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Produkte mit $x > 3$ lagen unterhalb qualitativer Nachweisgrenzen. Aufgrund der unterschiedlich hohen Stoßwahrscheinlichkeiten wurde ein stärkerer Einfluss auf die Verteilung der Kolbe-Kettenverlängerungsprodukte erwartet.

In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse der Versuche mit den Verhältnissen von 1:8, 1:9 und 1:11 dargestellt. Bei dieser Reaktion entstehen aus zwei Edukten verschiedene Produkte mit unterschiedlichen Anteilen der jeweiligen Edukte. Daher wird die *WFR* bezogen auf die Edukte und deren Anteilen in den Produkten wiedergegeben.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der Kolbe-Elektrolyse von Glutarsäure und Valeriansäure mit einer Gesamtstoffmenge von 48 mmol in 50 mmol/L Kaliumcarbonat in Methanol bei 50 °C und einem angelegten Strom von 0.5 A. *WFR* MS: Wiederfindungsrate der Monosäure. *WFR* DS: Wiederfindungsrate der Disäure.

Glutarsäure:Valeriansäure 1:11			
<i>WFR</i>	<i>WFR</i> DS[%]	<i>CE</i> [%]	<i>r</i> [mmol/h*m ²]
MS[%]			
70.89	94.26	62.28	5749.10
Glutarsäure:Valeriansäure 1:9			
<i>WFR</i>	<i>WFR</i> DS[%]	<i>CE</i> [%]	<i>r</i> [mmol/h*m ²]
MS[%]			
66.11	83.08	59.05	5357.49
Glutarsäure:Valeriansäure 1:8			
<i>WFR</i>	<i>WFR</i> DS[%]	<i>CE</i> [%]	<i>r</i> [mmol/h*m ²]
MS[%]			
63.07	70.06	54.30	4861.16

Trotz der hohen Eduktkonzentration von 1.2 mol/L zeigen die Reaktionen über 90 % Umsatz. Da auch die *CE* mit über 50 % gute Werte aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass es zu fast keiner beeinflussenden Elektrolytzerzeugung kam. Mit Reaktionsraten von fast 6000 mmol/h·m² zeigt die Kolbe-Kettenverlängerung bereits bei nicht optimierten Bedingungen sehr hohe Reaktionsraten.

Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit spiegelt sich in der Wiederfindungsrate wieder. In Abbildung 4-21 sind die Wiederfindungsrate der Mono- und Dicarbonsäuren zusammen mit der gesamten *CE* des Prozesses dargestellt. Deutlich sichtbar nimmt die Wiederfindungsrate mit der *CE* bei höheren Valeriansäureanteilen zu. Da in allen Versuchen die Stromdichte und die eingesetzten Gesamtstoffmengen identisch waren, wird die Leistung der Reaktion maßgeblich durch die Wiederfindungsrate verbessert.

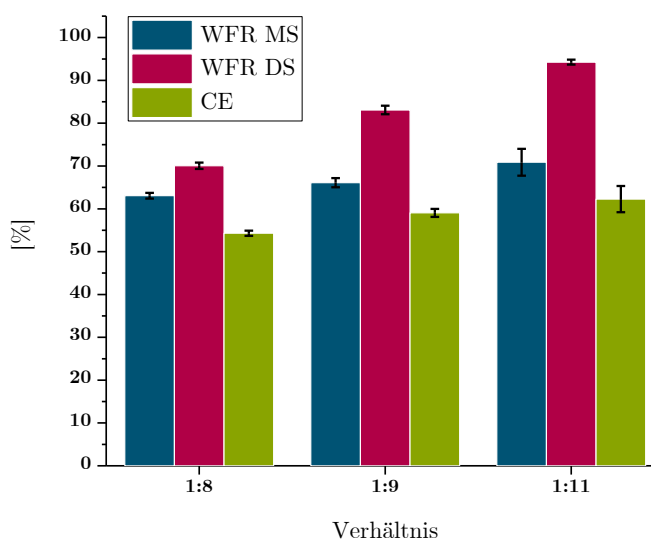


Abbildung 4-21: Ergebnisse der Kolbe-Elektrolyse von Glutarsäure und Valeriansäure mit einer Gesamtstoffmenge von 48 mmol in 50 mmol/L Kaliumcarbonat in Methanol bei 50 °C und einem angelegten Strom von 0.5 A.

Aufgrund der schnellen Polymerisation liegt die Vermutung nahe, dass dieser Prozess auch bei höheren Stoffmengen Monocarbonsäure nicht vollständig unterbunden werden kann. Während Versuche mit den Verhältnissen 1:2 und 1:5 nicht bis zur Bildung einer Produktphase betrieben werden können, lassen Verhältnisse ab 1:8, wenn auch mit sehr großen Zellspannungen, eine erfolgreiche Reaktionsführung zu. Mit steigendem Anteil an Valeriansäure kann beobachtet werden, wie die Zellspannung von 39.4 V bei einem Verhältnis von 1:8 auf 23.1 V bei einem Verhältnis von 1:11 sinkt. Dieser Effekt hängt mit dem abnehmenden Polymerisationsgrad zusammen, durch den nichtleitende Oligomere entstehen, welche die Reaktionsoberfläche blockieren. Diese Theorie wird durch die steigenden Wiederfindungsraten bestätigt. So kann davon ausgegangen werden, dass mit steigendem Anteil von Valeriansäure die Wiederfindungsrate für die Dicarbonsäuren sich 100 % nähert.

Da non-Kolbe Produkte aufgrund der HPLC und GC/MS Analyse ausgeschlossen werden können, bleibt für den Verlust von Valeriansäure nur noch der Austritt über die Gasphase. Das entstehende n-Oktan besitzt einen Siedepunkt von 126 °C und einen Dampfdruck von 67.2 mbar. Bei 50 °C Reaktionstemperatur ist mit Verlust durch Verdampfung zu rechnen. Zusätzlich wirken die entstehenden Gasmengen austreibend, sodass mit einem Verlust bedingt durch die Laborapparatur zu rechnen ist. Alle anderen Edukte und Produkte sind nicht

im gleichen Ausmaß von der erhöhten Temperatur betroffen, da deren Dampfdruck weniger als 1/10 davon beträgt.

Über die in Abbildung 4-18 beschriebenen Prozesse lässt sich die Menge an abgespaltenen CO_2 bestimmen. Der vollständige Umsatz von 42.8 mmol Monocarbonsäure und 5.2 mmol Dicarbonsäure (wie im Experiment für ein Verhältnis von 1:8 von Glutarsäure zu Valeriansäure), lässt eine Menge von 53.2 mmol CO_2 entstehen. Dies entspricht bei den gegebenen Druck und Temperaturbedingungen einem Volumen von 1.18 L. Auch wenn die entstehende Menge CO_2 biogenem Ursprungs ist und daher nicht negativ in die Ökobilanz fällt, muss diese bei einer geplanten Skalierung dieses Prozesses in geschlossenen Reaktoren beachtet werden.

Die *CE* der Reaktion steigt durch einen erhöhten Valeriansäureanteil und einem daraus resultierenden geringeren Energiebedarf. Dies liegt an dem geringeren Polymerisationsgrad.

Neben der Kolbe-Reaktion ist bei erhöhten Potentialen an Platin mit einer Oxidation von Methanol zu Ameisensäure zu rechnen. Die Stoffmenge der Ameisensäure ist aufgrund der Totaloxidation zu CO_2 in einem offenen Reaktor nicht bestimmbar. Die hohen Eduktkonzentrationen sorgen, wie bei Reaktionen in wässrigen Medien, auch hier für eine bessere Selektivität und *CE* in Bezug auf den Hauptprozess.

Auch wenn die Reaktion mit schnellen Reaktionsraten, hohen *CE* und Selektivitäten effizient scheint, sollte auch die Zellspannung und damit der Gesamtenergieeintrag betrachtet werden. Die geringsten Zellspannungen lagen bei 23.1 V bei einem Stromfluss von 0.5 A. Daraus ergibt sich eine Leistung von 11.55 W und ein Gesamtenergieeintrag von 34.65 Wh. Hochgerechnet auf einen Liter Kraftstoff ergibt sich eine benötigte Energiemenge von 14.16 kWh. Bei einem Gewicht von 0.713 Kg enthält der hergestellte Liter Kraftstoff 8.84 kWh Energie. An der Kathode entstehen mit der geflossenen Ladung ($2.21 \cdot 10^6 \text{ C}$) für einen Liter Kraftstoff 22.87 g Wasserstoff mit einer Gesamtenergie von 0.762 kWh.

Diese Hochrechnung zeigt, dass der Energiebedarf der Kolbe-Reaktion nicht durch eine einfache Wasserstoffproduktion ausgeglichen werden kann. Das Aufbringen von 14.16 kWh Energie führt zu einer effektiv nutzbaren Energie von 9.602 kWh. Bei einem durchschnittlichen Strompreis von 4.68 ct/kWh⁷⁰ für energieintensive Industrien, würde die Umwandlung 66.3 ct/L kosten, ohne die Materialkosten der Reaktion mit einzubeziehen.

Da der Stoffumsatz mit dem geflossenen Strom korreliert, muss die hohe Zellspannung der Reaktion optimiert werden um die Kosten zu senken. Hier kann Methanol als Schwachpunkt ausgemacht werden. In wässrigen Systemen lässt sich die Zellspannung leicht halbieren.⁷¹ Da die theoretisch benötigten Elektrodenpotentiale bei ungefähr 2.5 V liegen, sollte perspektivisch eine Zellspannung von 3.1 V wie bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse angestrebt werden.⁷²

Der zweite Kostenfaktor neben der Zellspannung ist der Strompreis. Da der Strompreis ein externer nicht beeinflussbarer Faktor ist, muss abgewartet werden, bis sich rentable Bedingungen einstellen. Angesichts der bereits verwendeten günstigen Strompreise für energieintensive Industrien ist in dieser Hinsicht nur mit kleinen Veränderungen zu rechnen.

Insgesamt könnten die Kosten der Herstellung durch die Reduzierung der Zellspannung auf theoretisch 8.89 ct/L gesenkt werden. Dieser Betrag liegt im selben Bereich wie andere „grüne“ Kraftstoffproduktion, die ebenfalls maßgeblich von den Eduktkosten abhängen.⁷³

4.2.2 Oxidation von Alkoholen

Teile der Ergebnisse dieses Kapitels entstanden im Verlauf des Forschungspraktikums mithilfe von Michael Guschakowski.

Die Hydroxylgruppe stellt, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, eine elektrochemisch schwer oxidierbare funktionelle Gruppe dar. Die elektrochemische Oxidation von Alkoholen ist trotzdem von Relevanz. Zum einen ist es sinnvoll, Alkohole als Basischemikalie für elektrochemische Anwendungen zu verwenden, um beispielsweise Feinchemikalien produzieren zu können und zum anderen sind Ketone und Aldehyde desoxygenierbar, woraus neue elektrochemische Reaktionspfade resultieren.

Generell lässt sich die Oxidation von Alkoholen bei höheren Potentialen erzwingen, wobei dies nur in wenigen Fällen zielführend ist (z.B. Direktmethanolbrennstoffzelle), da die Reaktion unkontrolliert abläuft (Oxidation bis zur Säure oder CO_2 , unselektive Oxidation bei Polyolen).

Um eine unkontrollierte Reaktion in Form einer Volloxidation zu vermeiden, wurde ein sekundärer Alkohol, 2-Propanol, ausgewählt. 2-Propanol enthält keine weiteren elektrochemisch aktiven funktionellen Gruppen und besitzt auch keine aktivierenden funktionellen Gruppen (Hydroxylgruppen oder eine Anbindung an einen Aromaten). Als kleinster, ungiftiger sekundärer Alkohol ist damit 2-Propanol ideal für die Grundlagenforschung geeignet.

Angestrebt wird die Oxidation von 2-Propanol zu Aceton wie in Abbildung 4-22 dargestellt.

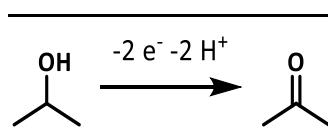


Abbildung 4-22: Oxidation von 2-Propanol zu Aceton mittels 2-Elektronenübergang.

Das größte Problem bei Oxidationsreaktionen mit höheren Potentialen stellt die Stabilität der Anode dar. Die meisten Materialien korrodieren bei Potentialen von mehr als 1.2 V, wodurch der Einsatz inerte Materialien notwendig war. In Tabelle 4-4 sind die Ergebnisse für die 2-Propanol Oxidation mit geläufigen Elektrodenmaterialien im basischen Milieu dargestellt. Die Selektivität al-

ler Reaktionen beträgt 100%, da Aceton das einzige potentielle Produkt darstellt. Rechnerisch ergeben sich, teilweise durch Wiederfindungsverluste (Verflüchtigung des Acetons) oder Messungenauigkeiten der HPLC, *WFR* von weniger als 100%. Da allerdings in keinem Fall signifikante Verluste aufgetreten sind ($WFR < 98\%$), kann für den weiteren Verlauf des Kapitels immer eine *WFR* und Selektivität von 100% angenommen werden.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der elektrokatalytischen Oxidation von 0.1 M 2-Propanol in 1 M NaOH-Lösung nach 4 h bei RT.

Elektrode	Potential [V]	Reaktionsrate [mmol/h m ²]	<i>CE</i> [%]
BDD	2.2	539.9	49.0
Pt	1.8	144.4	5.4
DSA	1.0	78.9	0.5
Au	1.0	18	~0
Ni	0.8	0	0

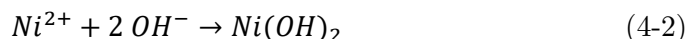
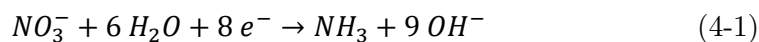
Zumal alle Elektrodenmaterialien unterhalb ihres Korrosionspotentials verwendet werden müssen, lässt sich nur mit Platin und der BDD-Elektrode bei hohen Potentialen ein quantitativ relevanter Umsatz erzielen. Die anderen Elektrodenmaterialien weisen nur geringe (DSA, Au) oder keine Reaktionsraten (Ni) auf. Da die Hydroxylgruppe erst bei höheren Potentialen oxidiert werden kann, steigen mit ansteigendem Potential die *CE* und Reaktionsrate.

Da der thermodynamische Grundzustand des Zielmoleküls allerdings energetisch niedriger liegt als der des Ausgangsprodukts, lässt das den Schluss zu, dass der Hauptenergieaufwand in der Aktivierungsenergie liegt. Um diese Aktivierungsenergie aufzuwenden, sind deshalb entsprechend hohe Oxidationspotentiale nötig. Um die Oxidation in der elektrochemischen Zelle energetisch möglichst effizient ablaufen zu lassen, soll daher ein spezieller Katalysator zur Senkung der benötigten Potentiale eingesetzt werden.

Aus der Literatur ist Nickeloxidhydroxid (NiOOH) als geeigneter Katalysator für die Oxidation von Alkoholen bekannt. Dabei wurde das Herstellungsverfahren im Rahmen dieser Arbeit aus der Literatur angepasst, um gleichmäßige replizierbare Beschichtungen zu erhalten. Die Herstellung einer NiOOH-

Elektrode erfolgte elektrochemisch aus einer 1 mol/L Nickelnitratlösung. Bei einem reduktivem Potential von -1.3 V wird Nickelnitrat an Nickel zunächst zu Nickelhydroxid für fünf Minuten reduziert.

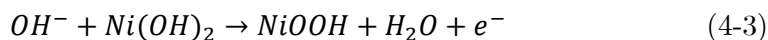
Die Reduktion lässt sich dabei mit folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben⁵¹:



Die Nitrationen der Nickelnitrat-Lösung können nach Gleichung (4-1) an der Kathode unter Bildung von Hydroxidionen und Ammoniak reduziert werden. Die Hydroxidionen reagieren daraufhin nach Gleichung (4-2) mit Nickelionen zu Nickelhydroxid weiter. Diese Vorgänge passieren zwar direkt an der Elektrode, jedoch ist die Beschichtung sehr instabil.

Da das Nickelhydroxid nicht ausreichend an der Elektrode haftet, kann durch eine kurze Oxidation von Nickelhydroxid, bei 0.8 V für fünf Minuten, eine deutlich stabilere Beschichtung erzielt werden.

Die Oxidation von Nickelhydroxid zu NiOOH ist in Gleichung (4-3) dargestellt.⁵⁰



Diese Vorgänge wurden drei Mal wiederholt, um eine homogene Beschichtung zu erhalten. Da nach Reaktionsgleichung (4-3) zur Oxidation des Nickelhydroxids Hydroxidionen benötigt werden, sind alle Versuche im alkalischen Milieu durchgeführt worden. In Abbildung 4-23 ist die Nickelelektrode vor und nach der Beschichtung dargestellt.

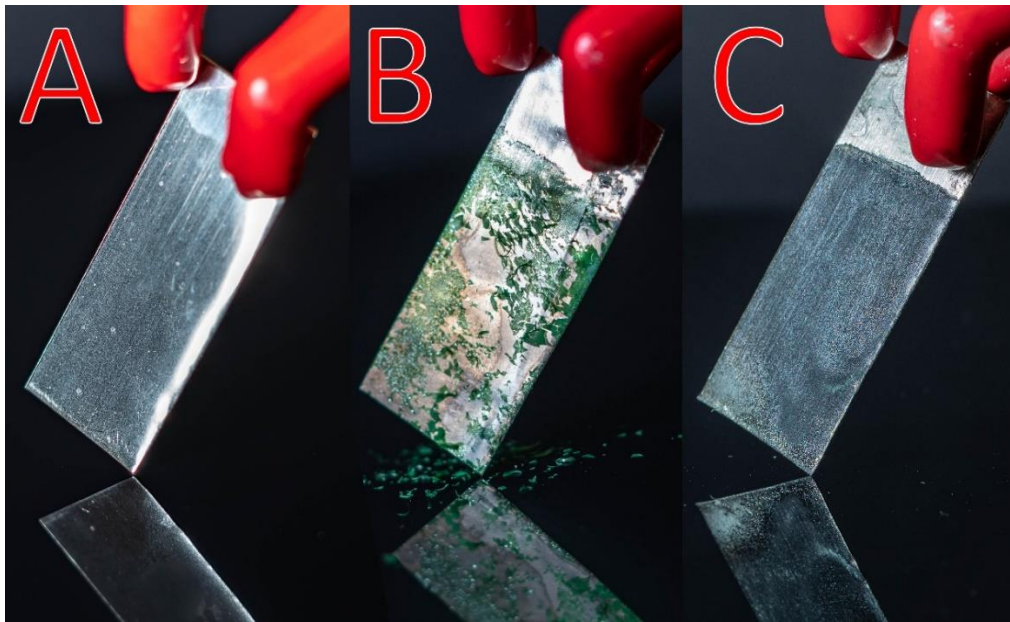


Abbildung 4-23: A) Reine Nickelelektrode vor dem Beschichten B) Nach Reduktion in Nickelnitrat-Lösung (s. Reaktionsgleichung (4-1),(4-2)) C) Nach Oxidation des anhaftenden Nickelhydroxids (s. Reaktionsgleichung (4-3)).

Reproduzierbare Ergebnisse können vor allem mit einer angerauten Nickeloberfläche erzielt werden.

Da es sich bei der NiOOH-Elektrode um eine indirekt oxidierende Elektrode handelt (vgl. Kapitel 2.2), sorgt eine Potentialerhöhung nicht für mehr Oxidationskraft, sondern nur für erhöhte Stromflüsse. Der erhöhte Stromfluss kommt durch eine höhere Migration zustande, da die Spannung im elektrischen Feld erhöht wird. Das geringste Potential bei dem Nickelhydroxid zu NiOOH oxidiert werden kann, beträgt 0.4 V und stellt somit den Anfang der Messreihe, die in Tabelle 4-5 abgebildet ist, dar.

Tabelle 4-5: Ergebnisse der elektrokatalytischen Oxidation von 0.1 M 2-Propanol in 1 mol/L NaOH-Lösung nach 2 und 4 h bei RT an NiOOH.

Zeit [min]	Poten- tial [V]	CE [%]	Reaktionsrate [mmol/h m ²]	X [%]
120	0.4	100	249.16	15.9
240	0.4	86.74	198.07	24.4
120	0.6	99.16	1082.53	58.2
240	0.6	88.74	773.08	88.0
120	0.8	96.62	1350	77.5
240	0.8	70.5	823.8	91.9

Im Vergleich zu den direkt oxidierenden Elektroden, zeigt sich NiOOH in allen Bereichen deutlich effizienter. Die Reaktion läuft bei wesentlich geringeren Potentialen ab, erreicht schnellere Reaktionsraten und bessere CE . In den ersten 120 Minuten läuft die Reaktion ohne Nebenreaktionen ab. In Abbildung 4-24 ist die Reaktionsrate gegen die Stromdichte für die Messungen nach 2 und 4 Stunden aufgetragen.

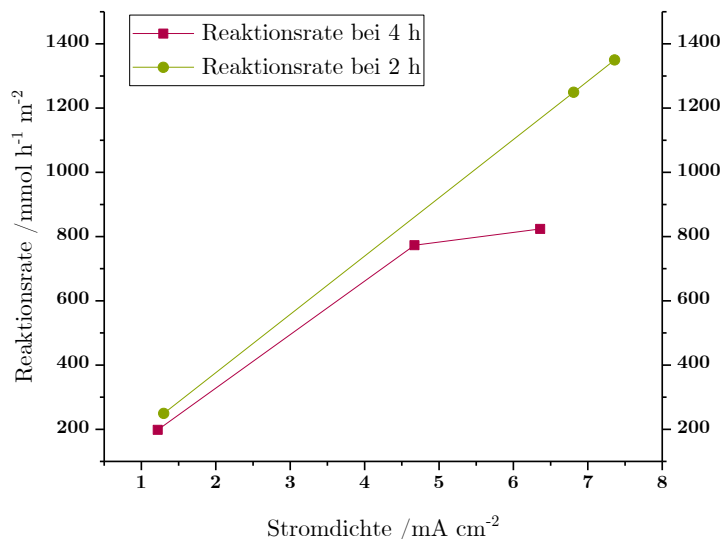


Abbildung 4-24: Auftragung von Reaktionsrate und Stromdichte der elektrokatalytischen Oxidation von 0.1 M 2-Propanol in 1 mol/L NaOH-Lösung nach 2 und 4 h bei RT an NiOOH.

Die Proportionalität von Reaktionsrate und Stromdichte wird über den kompletten Potentialbereich von 0.4 V bis 0.8 V bei einer Reaktionsdauer von 2 Stunden aufrechterhalten. Bei 0.8 V kann nach 4 Stunden eine Abweichung von der Linearität beobachtet werden, die aus dem fast vollständig umgesetzten Edukt erfolgt.

Der Zusammenhang zwischen Eduktkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit ist in Abbildung 4-25 dargestellt.

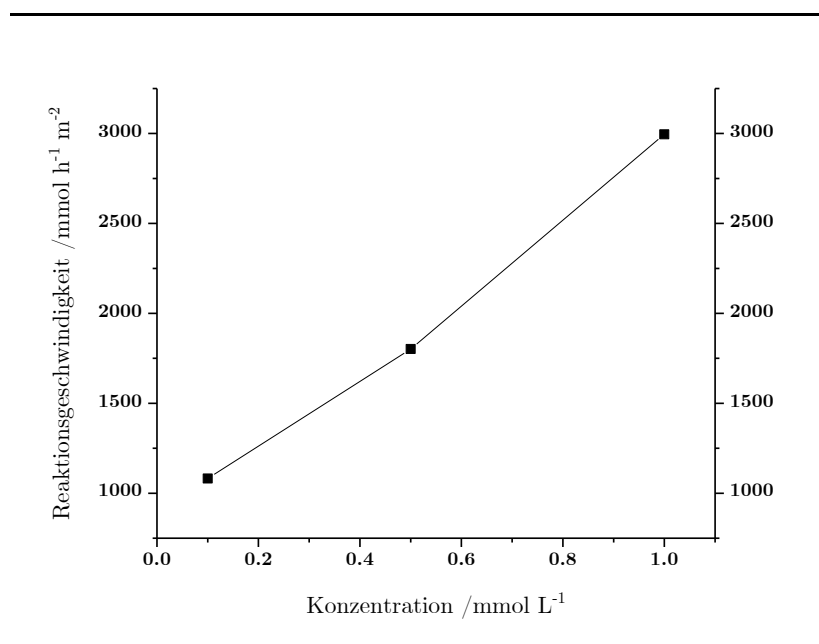
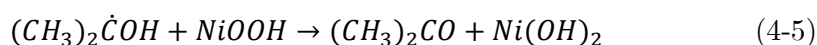
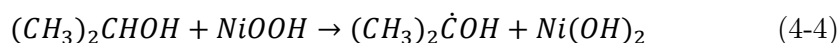


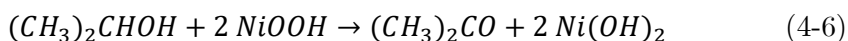
Abbildung 4-25: Auftragung von Reaktionsrate und Konzentration der elektrokatalytischen Oxidation von 2-Propanol bei 0.6 V in 1 mol/L NaOH-Lösung nach 2 h bei RT an NiOOH.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt zur Eduktkonzentration, wie ebenfalls zur Stromdichte, ein proportionales Verhältnis. Anhand der Ergebnisse können somit konkurrierende Nebenreaktionen ausgeschlossen werden.

Dieses proportionale Verhalten der Reaktionsparameter kann auf zwei ablaufende Reaktionen zurückgeführt werden. Die elektrochemische Oxidation der Elektrodenoberfläche (Gleichung (4-3)) und die Oxidation der organischen Spezies an der Elektrodenoberfläche (Gleichung (4-4) und (4-5)).⁵⁰ Von diesen Reaktionen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.



Gleichung (4-4) und (4-5) lassen sich in Gleichung (4-6) zusammenfassen.



Aus Gleichung (4-6) ist zu erkennen, dass pro Mol 2-Propanol zwei Mol des Katalysators benötigt werden. Da die Elektrodenoberfläche nach der Reaktionszeit noch vollständig mit NiOOH beschichtet ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Katalysatorregeneration mindestens mit der doppelten Geschwindigkeit abgelaufen sein muss, wie die Umsetzung von 2-Propanol.

Aus reaktionskinetischer Sichtweise hängt die Regeneration des aktiven Katalysators von der Konzentration der Hydroxidionen und der frei verfügbaren Nickelhydroxidoberfläche ab. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen wurden Experimente mit variierendem pH-Wert der Elektrolytlösung durchgeführt (vgl. Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Ergebnisse der elektrokatalytischen Oxidation von 0.1 mol/L 2-Propanol in verschiedenen Elektrolytlösungen mit pH-Werten zwischen 7 und 14 bei RT für 4 h in einer geteilten Zelle. a) Phosphatpuffer bestehend aus 86.6 g $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$ und 53.8 g NaH_2PO_4 in 1000 mL dest. Wasser. b) Carbonatpuffer bestehend aus 17.1 g Na_2CO_3 und 28.6 g $NaHCO_3$ in 1000 mL dest. Wasser.

Elektrolytlösung	pH-Wert	Potential [V]	X [%]	CE [%]	Reaktionsrate [mmol/h m ²]
Phosphatpuffer ^a	7	0.8	0	0	0
0.5 mol/L $NaHCO_3$	8	1.0	4.5	43.8	71.9
Carbonatpuffer ^b	10	1.0	23.7	63.7	230.7
0.5 mol/L Na_2CO_3	12	1.0	37.3	60.6	377.16
0.1 mol/L NaOH	13	0.8	37.2	87.4	367.2
1 mol/L NaOH	14	0.8	91.9	70.5	823.8

Der Trend zu höheren Reaktionsraten mit steigendem pH-Wert ist eindeutig. Obwohl eine Phosphatpufferlösung mit einem pH-Wert von 7 immer

noch Hydroxidionen aufweist, konnte hier kein Produkt erzielt werden. Dieses Verhalten wird vom lokalen pH-Wert in Elektrodennähe beeinflusst. Da die Regeneration des Katalysators Hydroxidionen verbraucht (vgl. Gleichung 5-3), ist der pH-Wert in Elektrodennähe tiefer. Dieser Effekt lässt sich nur durch höhere Pufferkonzentrationen oder alkalischere Bedingungen in der Lösung begrenzen.

Der hydroxidverbrauchende Charakter der Reaktion fällt deutlich beim Vergleich der Reaktionen in 0.1 und 1 mol/L NaOH-Lösungen auf. Da jeweils zwei Hydroxidionen zur Regeneration des Katalysators aufgebraucht werden, kann eine 0.1 mol/L NaOH-Lösung rechnerisch nur einen Umsatz von 50 % in einer geteilten Zelle erzielen. Aus diesem Grund konnten keine NaOH-Lösungen mit kleineren pH-Werten untersucht werden, da die Konzentration der Hydroxidionen zu gering wäre für einen ausreichenden Umsatz. Aus diesem Grund wurden bei pH-Werten von ≤ 12 Pufferlösungen verwendet. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer ungeteilten Zelle um den Hydroxidionenmangel durch die Kathodenreaktion zu kompensieren (vgl. Kapitel 2.2.1).

Um den Zusammenhang zwischen Eduktkonzentration und Reaktionsrate näher zu untersuchen, wurde ein Experiment mit häufiger Probennahme vorbereitet (vgl. Abbildung 4-26).

Für das Experiment wurden Bedingungen gewählt, bei denen mit einem schnellen Umsatz zu rechnen ist. Die Reaktion wurde in einer ungeteilten Zelle durchgeführt, um die Elektroden möglichst nah aneinander zu bringen, um somit den Zellwiderstand zu senken. Außerdem wurden hohe Edukt- und Elektrolytkonzentrationen gewählt (1 mol/L).

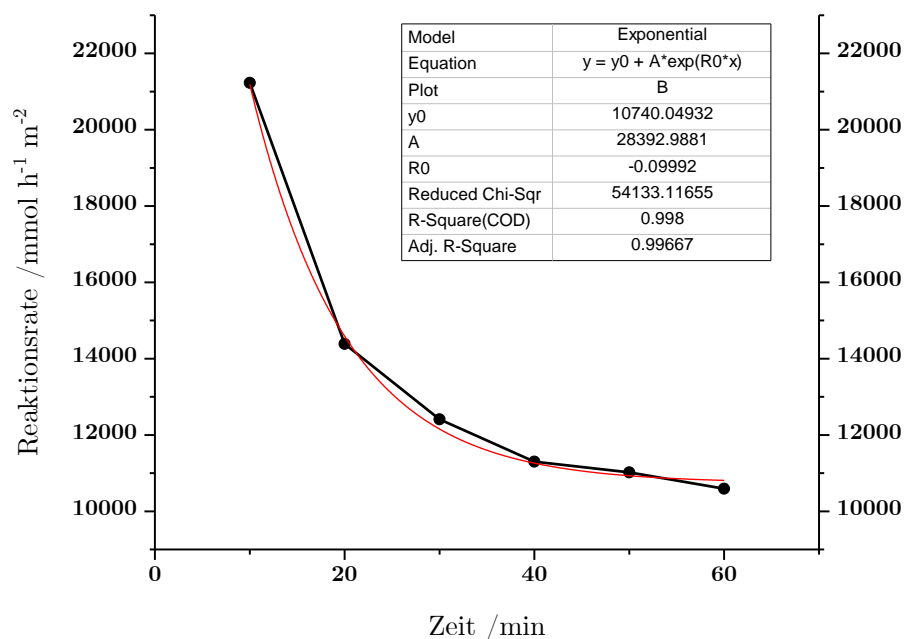


Abbildung 4-26: Auftragung der Reaktionsrate gegen die Zeit der Elektrolyse einer 1 mol/L 2-Propanol-Lösung in 1 mol/L NaOH bei einem Elektrodenpotential von 0.8 V in einer ungeteilten Zelle bei RT für 60 min. NiOOH wurde als Arbeitselektrode gegen platinisiertes Titan als Gegenelektrode verwendet. Zusätzlich wurde ein exponentieller Fit angelegt.

Durch die Probennahme im Zeitabstand von 10 min kann der Verlauf der Reaktionsrate visualisiert werden. Da hohe Konzentrationen von Edukt und Elektrolyt vorliegen, ist die Reaktionsrate in den ersten 10 min besonders hoch (21231 mmol/h m²). Dementsprechend liegen bereits nach 10 min der Reaktion 8.09 % Umsatz vor. Da in einer ungeteilten Zelle der Verbrauch von NaOH an der Anode durch die Entstehung dessen an der Kathode ausgeglichen wird, gibt es keine pH-Verschiebung. Die kleiner werdende Reaktionsrate ist dementsprechend durch die sinkende Konzentration des Edukts verursacht.

Da bis auf die Konzentration des Edukts alle anderen Parameter konstant gehalten werden, liegt die Vermutung nahe, dass eine Reaktionskinetik erster Ordnung vorliegt. Durch die Verwendung einer exponentiellen Regression der Gleichung

$$y = y_0 + A \cdot e^{R_0 \cdot X} \quad (4-7)$$

welche die Reaktionskinetik erster Ordnung darstellt, lassen sich gute Übereinstimmungen erzielen.⁷⁴ Für eine genauere Betrachtung der Reaktionskinetik der elektrochemischen Reaktion muss jedoch auch die NaOH-Konzentration und die Stromdichte betrachtet werden.

Über einen Zeitraum von 60 min kann ein Umsatz von 24.22 % und eine Reaktionsrate von 10594.28 mmol/h m² erzielt werden. Bei einer Zellspannung von 2.8 V ergibt sich ein Energieeintrag von 1.1 Wh. Die Produktion von einem Kg Aceton benötigt daher 2.234 kWh Gesamtenergie. Basierend auf den Daten für den Strompreis aus Kapitel 4.2.1 kostet die Umwandlung daher 10.45 ct/Kg Aceton.

Die Wasserzersetzung als Gegenreaktion benötigt die gleiche Menge an Elektronen, sodass die umgesetzte Stoffmenge von 2-Propanol gleich der hergestellten Menge Wasserstoff ist. Insgesamt werden 17.2 mol Wasserstoff hergestellt was einem Gewicht von 34.4 g entspricht. Dieser enthält eine Energie von 1.14 kWh. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Kombination der Herstellung von Feinchemikalien an der Anode mit der Herstellung von Wasserstoff an der Kathode effizient sein kann.

5 Ausblick

Die Elektrifizierung chemischer Prozesse ist eine Herausforderung auf dem Weg in eine regenerative und nachhaltige chemische Industrie. Das Portfolio an potentiellen elektrochemischen Reaktionen muss weiter in seiner Vielfalt und Effizienz ausgebaut werden, um Stoffkreisläufe effektiv schließen zu können.

Um die Möglichkeiten der elektroorganischen Synthese auszubauen, bedarf es weiterhin an zielgerichteten Experimenten verschiedener Konstellationen von funktionellen Gruppen. Dieses Wissen kann für spezifische biogene Ausgangsstoffe genutzt werden, um Produktplattformen zu schaffen. Abfall- und Reststoffe können in einer effizienten elektrochemischen Aufarbeitung transformiert werden, um Stoffkreisläufe schließen zu können. Dazu gehören sowohl industrielle Nebenprodukte, die je nach aktueller Produktionsweise variieren, als auch Agrarabfälle die jedes Jahr im Millionen Tonnen Maßstab anfallen.^{75–78}

Das in dieser Arbeit verwendete Hydroxyaceton stellt einen Zwischenschritt hin zu größeren Makromolekülen dar. Durch das Verstehen der intramolekularen Wechselwirkungen funktioneller Gruppen, werden elektrochemische Reaktionen auch mit Glycerin sowie Cellulose und Chitin selektiv möglich sein. Der Einfluss des Elektrodenmaterials in Verbindung mit der Elektrolytzusammensetzung muss in dieser Hinsicht weiter ausgenutzt werden, um neue Reaktionswege zu ermöglichen.

Neben der Nutzung von Rest- und Abfallstoffen ist auch die effiziente und selektive Reduktion von CO₂ ein übergeordnetes Ziel. Da mit dem heutigen Stand der Technik nur die Reduktion von CO₂ zu kleinen Molekülen (C1-3) möglich ist, muss die Lücke zwischen der Herstellung von Feinchemikalien und Basischemikalien geschlossen werden.^{79–87}

Die Kolbe-Elektrolyse als älteste elektroorganische Synthese zeigt nach wie vor Potential für neue Reaktionsmöglichkeiten. Neben der Kolbe-Kettenverlängerung gibt es weiterhin die Möglichkeiten zur Verwendung weiterer Polycarbonsäuren wie beispielsweise der Zitronensäure. Ist es möglich durch die Verwendung von Trisäuren verzweigte Kohlenstoffketten zu erzeugen? Außerdem stellt sich die Frage, ob eventuelle sterische Hinderungen gezielte Kolbe-Elektrolysen oder auch non-Kolbe-Produkte ermöglichen. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit wäre der bisher nicht erfolgreiche Ringschluss durch die Kolbe-Elektrolyse von Dicarbonsäuren. Neue technische Möglichkeiten mit Strompulsen im Millisekundenbereich könnten diese Reaktionen heute ermöglichen.

Die Weiterentwicklung von Katalysatoren wird innerhalb der elektroorganischen Synthese ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Reaktionen bedürfen derzeit noch wesentlich mehr Aktivierungsenergie als theoretisch nötig und können dadurch nicht optimal verwendet werden. Neue Elektrodenmaterialien, gepaart mit sinnvollen Oberflächenstrukturen, können verbesserte CEs und Reaktionsraten, bei gleichzeitiger Reduktion der Zellspannung, erreichen. Die Verwendung von organischen oder anorganischen Mediatoren öffnet neue Möglichkeiten der Katalyse von elektrochemischen Reaktionen. Die Fixierung homogener Katalysatoren an den Elektroden ist dabei ein notwendiger Schritt zur Industrialisierung der elektroorganischen Synthese.⁸⁸ Außerdem müssen Mehr-Metallsysteme auf ihr katalytisches Verhalten hin untersucht werden, da sich nicht alle Systeme in Vulkan-plots vereinfachen lassen.^{89,90} Bestehende Katalysatorsysteme können durch die Art der Mikrostruktur ebenfalls in ihren katalytischen Eigenschaften beeinflusst werden.^{91–93}

Während industrielle Reaktoren in vielen Varianten bereits optimal an eine Vielzahl von Reaktionsarten angepasst sind, gibt es gegenwärtig nur eine geringe Anzahl an industriellen elektrochemischen Reaktionen und damit auch Reaktoren (Bsp. Chlor-Alkali-Elektrolyse). Um die Reaktionsgeschwindigkeit pro Volumen zu maximieren, müssen Elektrodengeometrien entwickelt werden die den Reaktorraum möglichst effizient nutzen. Neuartige 3D-Elektrodenstrukturen erfordern allerdings auch innovative Stofftransportlösungen. Poröse Elektroden müssen beispielsweise mit Druck durchspült werden, um die Oberflächen vollständig auszunutzen. Dagegen sollten strukturierte Oberflächen in Verbindung mit Gasen oder anderen nicht viskosen Edukten verwendet werden. Der Reaktoraufbau muss ebenso an neue Vorgaben angepasst werden und mit geteilten sowie ungeteilten Zellsystemen harmonieren. Im Gegensatz zu konventionellen Reaktoren, bei denen Totzonen im Reaktor zu einer Verringerung der

Produktionsrate führen (ohne andere Parameter zu beeinflussen), reagieren elektrochemische Reaktoren empfindlicher und müssen präzise angepasst werden. Diese Anpassungen können in kleineren Laborzellen stattfinden, da Skaleneffekte in elektrochemischen Zellen kaum vorzufinden sind.

Um eine sinnvolle technische Reaktionsführung elektrochemischer Reaktionen zu ermöglichen, müssen auch Aspekte, wie der Einfluss der Strömungsart untersucht werden. Welchen Einfluss hat die Art der Strömung auf die Diffusionsschicht und damit den Stoffumsatz? Auch der unerwünschte Aggregatswechsel bei der Wasserzersetzung als Nebenreaktion stellt hohe Anforderungen an den Reaktor, weshalb der Gasaustrag bei der Reaktorkonstruktion beachtet werden muss.

Erst mit umfassenden Kenntnissen über elektrochemische Reaktionen ist eine Optimierung der Zellsysteme für ihren genauen Zweck möglich. Um ein tiefergehendes Verständnis für die ablaufenden Mechanismen zu erlangen bedarf es neuer analytischer Verfahren wie der differentiellen elektrochemischen Massenspektroskopie (DEMS), der Raman-Spektroskopie oder der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR). Entscheidend ist dabei die Durchführung einer in situ Analytik um neue Einblicke in die Mechanismen der elektroorganischen Synthese zu bekommen.

6 Literaturverzeichnis

1. Historic Paris Agreement on Climate Change: 195 Nations Set Path to Keep Temperature Rise Well Below 2 Degrees Celsius. Available at: <https://web.archive.org/web/20160117141004/http://newsroom.unfccc.int/unfccc-newsroom/finale-cop21/>. (Accessed: 13th March 2019)
 2. Raupach, M. R. *et al.* Fourth Assessment Report - Climate Change 2007: The Physical Science Basis Summary for Policymakers, 2007. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104, 10288–93 (2007).
 3. Sadorsky, P. Renewable energy consumption and income in emerging economies. *Energy Policy* 37, 4021–4028 (2009).
 4. Soytas, U. & Sari, R. Energy consumption and GDP: causality relationship in G-7 countries and emerging markets Soytas, U. and Sari, R. *Energy Economics*, 2003, 25, (1), 33–37. *Fuel Energy Abstr.* 44, 266 (2003).
 5. Demirbas, A. Future energy systems. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 38, 1721–1729 (2016).
 6. Hildebrandt, A. & Landhäuser, W. CSR und Energiewirtschaft. *Manag. Corp. Soc. Responsib.* 545–559 (2016). doi:10.1007/978-3-662-46583-7
 7. Bundesnetzagentur & Bundeskartellamt. Monitoringbericht 2017. (2017).
 8. International Energy Agency (IEA). Status of Power System Transformation: Advanced Power Plant Flexibility. *Int. Energy Agency* (2018). doi:10.1787/9789264278820-en
 9. Mayer, F., Enzmann, F., Lopez, A. M. & Holtmann, D. Die mikrobielle Elektrosynthese von Methan. *BIOSpektrum* 23, 471–473 (2017).
 10. Klaus, T. *et al.* Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen. *Umweltbundesamt* 193 (2010).
 11. Brauner, G. Wege zur Nachhaltigen Energieversorgung – Herausforderungen an Speicher und thermische Kraftwerke. 1–9 (2012).
 12. Ibrahim, H., Ilinca, A. & Perron, J. Energy storage systems-
-

- Characteristics and comparisons. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12, 1221–1250 (2008).
 13. Nykvist, B. & Nilsson, M. Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles. *Nat. Clim. Chang.* 5, 329–332 (2015).
 14. Thackeray, M. M., Wolverton, C. & Isaacs, E. D. Electrical energy storage for transportation - Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 5, 7854–7863 (2012).
 15. International Energy Agency. Renewable Energy Perspectives. (2015).
 16. Gaines, G. *et al.* A Novel Low NO_x Lean, Premixed, and Prevaporized Combustion System for Liquid Fuels. *J. Eng. Gas Turbines Power* 130, 051501 (2008).
 17. Kimura, S., Aoki, O., Kitahara, Y. & Aiyoshizawa, E. Ultra-Clean Combustion Technology Combining a Low-Temperature and Premixed Combustion Concept for Meeting Future Emission Standards. *SAE Tech. Pap. Ser.* 1, (2010).
 18. Goldmann, A. *et al.* A study on electrofuels in aviation. *Energies* 11, 1–23 (2018).
 19. Vielstich, W. & Schmickler, W. *Elektrochemie II: Kinetik elektrochemischer Systeme.* (1976).
 20. Bagotsky, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry. Peptide Synthesis and Applications* (2005). doi:10.1385/1-59259-877-3:003
 21. Hamann, C. H. & Vielstich, W. *Elektrochemie.* (Wiley-VCH, 2005).
 22. Stang, C. & Harnisch, F. The Dilemma of Supporting Electrolytes for Electroorganic Synthesis: A Case Study on Kolbe Electrolysis. *ChemSusChem* 9, 50–60 (2016).
 23. Salem, R. R. The electrolysis of water. *J. Electroanal. Chem.* 476, 92–93 (1999).
 24. Schmidt, V. M. *Elektrochemische Verfahrenstechnik.* (2003). doi:10.1002/3527602143
 25. Kam Cheong, A. Study of the Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction at Raney Nickel Electrodes in the Presence of Organic Compounds. *J. Electrochem. Soc.* 141, 975 (2006).
 26. Fournier, J., Lessard, J., Ménard, H., Miousse, D. & Mahdavi, B. Hydrogen evolution reaction at nickel boride electrodes in aqueous and in aqueous methanolic and ethanolic solutions. *Can. J. Chem.* 74, 380–388 (2006).
 27. Holzhäuser, F. J. *et al.* Electrocatalytic upgrading of itaconic acid to
-

- methylsuccinic acid using fermentation broth as a substrate solution. *Green Chem.* 19, 2390–2397 (2017).
28. Chadderdon, X. H. *et al.* Mechanisms of Furfural Reduction on Metal Electrodes: Distinguishing Pathways for Selective Hydrogenation of Bioderived Oxygenates. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 14120–14128 (2017).
 29. Barhdadi, R., Gal, J., Heintz, M., Troupel, M. & Périchon, J. Aryl halides as precursors of electrogenerated bases. Utilization in coupling reactions of acetonitrile with various electrophilic compounds. *Tetrahedron* 49, 5091–5098 (1993).
 30. Fry, A. J., Mitnick, M. & Reed, R. G. Selective electrochemical reduction of polyfunctional molecules. *J. Org. Chem.* 35, 1232–1234 (1970).
 31. Popp, F. D. & Schultz, H. P. Electrolytic reduction of organic compounds. *Chem. Rev.* 62, 19–40 (1962).
 32. Schäfer, H. J. Encyclopedia of Electrochemistry, ed. Bard, A. J. and Stratmann, M. *Wiley-VCH, Ger. 2004 Vol. 8* (2004).
 33. Atobe, M., Tono, T. & Nonaka, T. Ultrasonic effects on electroorganic processes: Part 16. Stereoselectivity control of hydrodimers formed in cathodic reduction of acetophenones. *Electrochem. commun.* 1, 593–596 (1999).
 34. Nilges, P. & Schröder, U. Electrochemistry for biofuel generation: Production of furans by electrocatalytic hydrogenation of furfurals. *Energy Environ. Sci.* 6, 2925–2931 (2013).
 35. Kwon, Y. & Koper, M. T. M. Electrocatalytic hydrogenation and deoxygenation of glucose on solid metal electrodes. *ChemSusChem* 6, 455–462 (2013).
 36. Sauter, W., Bergmann, O. L. & Schröder, U. Hydroxyacetone: A Glycerol-Based Platform for Electrocatalytic Hydrogenation and Hydrodeoxygenation Processes. *ChemSusChem* 10, 3105–3110 (2017).
 37. Lam, K. & Mark, I. E. Electrochemical deoxygenation of primary alcohols. *Synlett* 23, 1235–1239 (2012).
 38. Bard, A. J., Stratmann, M. & Schäfer, H. J. *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 8, Organic Electrochemistry*. (Wiley, 2004).
 39. Maeda, H., Maki, T., Eguchi, K., Koide, T. & Ohmori, H. One-step deoxygenation of alcohols into alkanes by a ‘double electrolysis’ in the presence of a phosphine. *Tetrahedron Lett.* 35, 4129–4132 (1994).
 40. Nilges, P. *et al.* Electrochemistry for biofuel generation: Electrochemical conversion of levulinic acid to octane. *Energy Environ. Sci.* 5, 5231–5235 (2012).
-

41. Kolbe, H. Zersetzung der Valeriansäure durch den elektrischen Strom. *Ann. der Chemie und Pharm.* 64, 339–341 (1848).
 42. Zhang, Y., Liu, G. & Wu, J. Electrochemical conversion of palmitic acid via Kolbe electrolysis for synthesis of n-triacontane. *J. Electroanal. Chem.* 822, 73–80 (2018).
 43. Ahad, N. & de Klerk, A. Fischer–Tropsch acid water processing by Kolbe electrolysis. *Fuel* (2018). doi:10.1016/j.fuel.2017.09.075
 44. Zhang, L., Zhang, Z., Zhang, J., Li, K. & Mo, F. Oxidant-free oxidation of C-H bonds by cathodic hydrogen evolution: A phosphonic Kolbe oxidation/cyclization process. *Green Chem.* 20, 3916–3920 (2018).
 45. Schäfer, H. J. Recent synthetic applications of the Kolbe electrolysis. *Chem. Phys. Lipids* 44, 321–333 (1979).
 46. Gozlan, a, Agam, G., Vardi, S. & Zilkha, A. Electrochemical polymerization of dicarboxylic acids--i Polymerization of adipic acid. *Eur. Polym. J.* 20, 0–4 (1984).
 47. Gozlan, A. & Zilkha, A. Electrochemical polymerization of dicarboxylic acids---IV. Polymerization of sebacic acid. *Eur. Polym. J.* 23, 143–151 (1987).
 48. Sasaki, K., Uneyama, K. & Nagaura, S. An energetic explanation of the kolbe electrosynthesis. *Electrochim. Acta* 11, 891–894 (1966).
 49. Ogibin, Y. N., Elinson, M. N. & Nikishin, G. I. Mediator oxidation systems in organic electrosynthesis. *Russ. Chem. Rev.* 78, 89–140 (2009).
 50. Kowal, A., Port, S. N. & Nichols, R. J. Nickel Hydroxide Electrocatalysts for Alcohol Oxidation Reactions: An Evaluation by Infrared Spectroscopy and Electrochemical Methods. *Catal. Today* 38, 483–492 (1997).
 51. F. Portemer and M. Figlarz, A. D.-V. Characterization of active material deposited at the nickel hydroxide electrode by electrochemical impregnation. *J. Electrochem. Soc.* 139, 671–678 (1992).
 52. Robertson, P. On the oxidation of alcohols and amines at nickel oxide electrodes: mechanistic aspects. *J. Electroanal. Chem. Interfacial ...* 111, 0–7 (1980).
 53. Esposito, D. V. Membraneless Electrolyzers for Low-Cost Hydrogen Production in a Renewable Energy Future. *Joule* 1, 651–658 (2017).
 54. Behr, A., Agar, D. W. & Jörissen, J. *Einführung in die Technische Chemie. Einführung in die Technische Chemie* 91, (2010).
 55. Zlokamik, M. *Scale-up: Modellübertragung in der Verfahrenstechnik, 2. Auflage. Scale-up* (2006). doi:10.1002/352760765X
-

56. Rotta, J. Experimenteller Beitrag zur Entstehung turbulenter Strömung im Rohr. *Ingenieur-Archiv* 24, 258–281 (1956).
57. Henkel, G., Rau, J. & Henkel, B. *Topographie und Morphologie funktionaler Edelstahloberflächen*. (2008).
58. Cussler, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. (Cambridge University Press, 1997).
59. Honda, T., Murase, K., Hirato, T. & Awakura, Y. pH measurement in the vicinity of a cathode evolving hydrogen gas using an antimony microelectrode. *J. Appl. Electrochem.* 28, 617–622 (1998).
60. Bansal, N. P. & Boccaccini, A. R. *Ceramics and Composites Processing Methods. Ceramics and Composites Processing Methods* (2012). doi:10.1002/9781118176665
61. dos Santos, Tatiane R., Nilges, P., Sauter, W., Harnisch, F. & Schroder, U. Electrochemistry for the generation of renewable chemicals: electrochemical conversion of levulinic acid. *RSC Adv* 5, 26634–26643 (2015).
62. Stütz, A. E. Glycoscience: epimerisation, isomerisation and rearrangement reactions of carbohydrates. *Top. Curr. Chem.* (2001). doi:10.1007/3-540-44422-X_2
63. Kwon, Y., Koper, Marc T. M. & Koper, M. T. M. Combining Voltammetry with HPLC: Application to Electro-Oxidation of Glycerol. *Anal. Chem.* 82, 5420–5424 (2010).
64. Kwon, Y., Birdja, Y., Spanos, I., Rodriguez, P. & Koper, M. T. M. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. *ACS Catal.* 2, 759–764 (2012).
65. Fitzer, E. & Fritz, W. *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. (1989).
66. Svadkoskaya, G. E. & Voitkevich, S. A. Electrolytic condensation of carboxylic acids. *Russ. Chem. Rev.* 29, 161–180 (1960).
67. GESTIS-Stoffdatenbank. Available at: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu. (Accessed: 2nd March 2019)
68. Hicks, M. T. & Fedkiw, P. S. Kolbe Electrolysis of Acetic Acid in a Polymer Electrolyte Membrane Reactor. *J. Electrochem. Soc.* 145, 3728–3734 (1998).
69. Gozlan, A. & Zilkha, A. Electrochemical polymerization of dicarboxylic acids---II. Oligomers and side products in the polymerization of adipic acid. *Eur. Polym. J.* 20, 1199–1208 (1984).
-

70. Grave, K. *et al.* Stromkosten der energieintensiven Industrie. *Fraunhofer ISI, ECOFYS* 88 (2015).
 71. Nilges, P., Dos Santos, T. R., Harnisch, F. & Schröder, U. Electrochemistry for biofuel generation: Electrochemical conversion of levulinic acid to octane. *Energy Environ. Sci.* 5, 5231–5235 (2012).
 72. Botte, G. G. Electrochemical Manufacturing in the Chemical Industry. *Electrochem. Soc. Interface* Fall, 49–50 (2014).
 73. Pearlson, M., Wollersheim, C. & Hileman, J. A techno-economic review of hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production Matthew. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 7, 89–96 (2013).
 74. Lechner, M. D. *Einführung in die Kinetik. Einführung in die Kinetik* (Springer, 2018). doi:10.1007/978-3-662-57455-3
 75. Khanh Dang Khanh Nguyen Hong Thanh, D. Management of Agricultural Waste and potential for co-benefits Outline Outline 1 C t t t f 1. Current status of agricultural waste management in g Vietnam 2. Agricultural waste t management policies 3 Potential on co-3. Potential on co-benefit from agricu. (2010).
 76. Christian, D. G. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. *J. Environ. Qual.* (2000). doi:10.2134/jeq2000.00472425002900020040x
 77. Sarkar, N., Ghosh, S. K., Bannerjee, S. & Aikat, K. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renew. Energy* 37, 19–27 (2012).
 78. Ioannidou, O. & Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11, 1966–2005 (2007).
 79. Qiao, J., Liu, Y., Hong, F. & Zhang, J. *A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. Chem. Soc. Rev.* 43, (2014).
 80. Kolbe, D. & Vielstich, W. Adsorbate formation during the electrochemical reduction of carbon dioxide at palladium - A dems study. *Electrochim. Acta* 41, 2457–2460 (1996).
 81. Adit Maark, T. & Nanda, B. R. K. CO and CO₂Electrochemical Reduction to Methane on Cu, Ni, and Cu₃Ni (211) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* 120, 8781–8789 (2016).
 82. Liu, Y. *et al.* Selective electrochemical reduction of CO₂ to ethanol on B and N codoped nanodiamond. *Angew. Chemie Int. Ed.* 1–6 (2017). doi:10.1002/anie.201706311
 83. Kuhl, K. P. *et al.* Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*
-

- 136, 14107–14113 (2014).
84. Yuan, J. *et al.* Electroreduction of CO₂ into Ethanol over an Active Catalyst: Copper Supported on Titania. *Catalysts* 7, 220 (2017).
 85. Studt, F. *et al.* Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. *Nat. Chem.* 6, 320–324 (2014).
 86. Peng, Y. *et al.* Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Ethylene on Nanopores Modified Copper Electrodes in Aqueous Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* acsami.7b10421 (2017). doi:10.1021/acsami.7b10421
 87. Gattrell, M., Gupta, N. & Co, A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *J. Electroanal. Chem.* 594, 1–19 (2006).
 88. Petrucci, M. G. L. Heterogenizing homogeneous catalysis. *Adv. Mater.* 8, 251–253 (1996).
 89. Maroun, F., Ozanam, F., Magnussen, O. M. & Behm, R. J. The role of atomic ensembles in the reactivity of bimetallic electrocatalysts. *Science (80-.)*. 293, 1811–1814 (2001).
 90. Stamenkovic, V. R. *et al.* Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.* 6, 241–247 (2007).
 91. Amin, R. S., Abdel Hameed, R. M., El-Khatib, K. M., El-Abd, H. & Souaya, E. R. Effect of preparation conditions on the performance of nano PtCuO/C electrocatalysts for methanol electro-oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 18870–18881 (2012).
 92. Poirier, J. A. & Stoner, G. E. Microstructural Effects on Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Nano-Grained Thin-film Platinum in Acid Media. *J. Electrochem. Soc.* 141, 425–430 (1994).
 93. Stamenkovic, V. *et al.* Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2006). doi:10.1002/anie.200504386
-